



Université  
de Toulouse

# THESE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier  
Discipline ou spécialité : Science et Génie des Matériaux

---

Présentée et soutenue par *Guillaume SALEK*  
Le 12 décembre 2013

**Titre : Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et  $Cu_2O$**

---

### JURY

André AYRAL	Professeur, IEM, Montpellier	Rapporteur
Thierry CHARTIER	Directeur de recherche, SPCTS, Limoges	Rapporteur
Etienne DUGUET	Professeur, ICMCB, Bordeaux	Examineur
Guillaume VIAU	Professeur, LPCNO, Toulouse	Examineur
Patrice BACCHIN	Professeur, LGC, Toulouse	Examineur
Guillaume RAZONGLES	Ingénieur de recherche, INES, Grenoble	Examineur
Sophie GUILLEMET-FRITSCH	Chargée de recherche, CIRIMAT, Toulouse	Directrice de thèse
Christophe TENAILLEAU	Maître de conférences, CIRIMAT, Toulouse	Co-directeur
Pascal DUFOUR	Maître de conférences, CIRIMAT, Toulouse	Co-encadrant
Pierre ALPHONSE	Ingénieur de recherche, CIRIMAT, Toulouse	Invité

---

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*

Unité de recherche : *UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT*

Directeur(s) de Thèse : Sophie GUILLEMET-FRITSCH et Christophe TENAILLEAU



## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut Carnot CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux) de l'Université de Toulouse, dans l'équipe Oxydes à Valences Mixtes, dans le cadre d'une bourse ministérielle. Je tiens avant tout à remercier Monsieur Philippe Tailhades, Directeur de Recherche CNRS, actuel directeur adjoint pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie vivement Messieurs T. Chartier, Directeur de Recherche à Limoges et A. Ayrat, Professeur à l'Université de Montpellier, rapporteurs de cette thèse, pour avoir jugé ce travail mais également pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que pour les commentaires constructifs qu'ils ont formulés.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur G. Viau, Professeur à l'Université de Toulouse, d'avoir accepté la présidence de ce jury de thèse.

Je remercie Messieurs P. Bacchin, Professeur à l'Université de Toulouse, E. Duguet, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, pour avoir participé au jury de cette thèse mais aussi pour leurs expertises dans les domaines de la chimie des colloïdes et de la synthèse par chimie douce.

Je remercie Monsieur G. Razongles, Ingénieur de recherche à Grenoble, pour avoir accepté d'être membre du jury et pour son évaluation sur la partie photovoltaïque de ces travaux.

J'adresse mes profonds remerciements à mes encadrants de thèse, Sophie, Christophe et Pascal. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée durant ces trois années, pour leur disponibilité, leur écoute, leurs conseils scientifiques et leur bonne humeur quotidienne.

J'exprime toute ma gratitude à P. Alphonse, M. Gougeon et A. Rousset pour m'avoir transmis une partie de leur savoir et de leurs compétences ainsi que pour m'avoir fait partager leur vision de la recherche tournée vers le partage des informations.

Je tiens également à remercier les personnes avec qui j'ai collaboré durant mon séjour en Australie, A. Pring, Professeur à l'Université d'Adélaïde, J. Brugger, Assistant professeur à l'Université d'Adélaïde et B. Etschmann, chercheuse synchrotron à l'Université d'Adélaïde pour leur accueil, leur investissement et leur sympathie.

Je voudrais remercier Pierre-Louis, Pascal, Jean-Pierre et Lionel pour les nombreux conseils scientifiques qu'ils ont pu m'apporter durant ma thèse.

Je voudrais également remercier Isabelle, Benjamin, Marie-Claire, Vincent et Abdé pour leur aide à tout moment sur les caractérisations de mes matériaux. Pendant cette thèse, j'ai pu encadrer trois stagiaires, Charles, Candida et Robin. Merci à eux pour leur bonne humeur et leur implication dans leur travail. Je sais que deux d'entre eux ont pris goût à la recherche et ont continué en thèse.

Enfin, je remercie chaleureusement tous les membres du CIRIMAT, permanents et non permanents pour la bonne ambiance qui m'a permis de passer trois années formidables. Je tiens à mettre en avant les excellents rapports qui se sont créés entre doctorants quelles que soient les générations qui se sont succédé. J'espère que l'ensemble des doctorants retrouveront les mêmes sensations agréables que celles que j'ai pu vivre au CIRIMAT.

Je voudrais aussi remercier ma famille pour leur soutien durant ces trois années de thèse.

Pour finir, merci Lisa pour ton soutien, ta compréhension et ta patience durant ces trois années de thèse, et surtout pendant la dernière !!

Merci à tous.

# TABLE DES MATIERES



<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>6</b>
<b>I. Le système <math>Mn_{3-x}Co_xO_4</math> (<math>0 \leq x \leq 3</math>)</b>	<b>9</b>
I.1 La structure spinelle	9
I.2. Propriétés optoélectroniques	10
I.3 L'oxyde $Co_3O_4$	13
I.3.1 Structure cristalline	13
I.3.2 Magnétisme et conduction électrique	13
I.3.3 Propriétés optoélectroniques	15
I.4 L'oxyde $Mn_3O_4$	16
I.4.1 Structure cristalline	16
I.4.2 Magnétisme et conduction électrique	17
I.4.2 Propriétés optoélectroniques	18
I.5.Oxydes mixtes du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ( $0 < x < 3$ )	19
I.5.1 Diagramme de phase et stabilité des oxydes	19
I.5.2 Magnétisme et conduction électrique	20
<b>II. La cuprite <math>Cu_2O</math></b>	<b>21</b>
II.1 Structure cristalline	21
II.2 Magnétisme et conduction électrique	22
II.3 Propriétés optoélectroniques	23
<b>III. Méthode d'élaboration de nanoparticules d'oxydes de <math>Mn_{3-x}Co_xO_4</math> (<math>0 \leq x \leq 3</math>) et de <math>Cu_2O</math></b>	<b>24</b>
III.1 Etat de l'art	24
III.2 Précipitation de nanoparticules cristallisées en milieu aqueux	26
III.2.1 Relation d'acido-basicité et précipitation des cations en solution	27
III.2.2 Germination (ou nucléation)	29
III.2.3 Croissance cristalline	33
III.2.4 Germination secondaire	34
III.2.5 Agrégation	34
III.2.6 Mûrissement d'Ostwald	35
III.2.7 Influence des paramètres chimiques de la précipitation	36
<b>IV. Stabilisation des particules d'oxydes en milieu aqueux</b>	<b>38</b>
IV.1 Surface des particules	38

IV.2 Couche de solvation	40
IV.3 Théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)	42
<b>V. Applications de <math>\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4</math> (<math>0 \leq x \leq 3</math>) et de <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> liées à leurs propriétés d'absorption solaire</b>	<b>45</b>
V.1 Applications photochimiques	45
V.1.1 Dépollution par photocatalyse	45
V.1.2 Génération de combustible ( $\text{H}_2$ )	46
V.2 Applications photovoltaïques	47
<b>Références bibliographiques</b>	<b>50</b>



<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>59</b>
<b>I. Techniques de caractérisation en voie sèche</b>	<b>61</b>
I.1 Analyses chimiques par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES	61
I.2 Analyses structurales	61
I.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)	61
I.2.1.1 Principe de la technique	61
I.2.1.2 Etude des diagrammes de DRX sur poudre à température ambiante	62
I.2.1.3 Etude des diagrammes de DRX sur poudre en température	62
I.2.1.4 Etude des diagrammes de DRX sur couches minces à température ambiante	63
I.2.1.5 Détermination de la taille moyenne des cristallites	63
I.2.2 Diffraction des neutrons	64
I.2.2.1 Principe de la méthode	64
I.2.2.2 Protocole de mesure et affinements	64
I.3. Analyses microstructurales	66
I.3.1 Microscopie électronique à balayage MEB	66
I.3.2 Microscopie électronique à transmission MET	67
I.4 Analyses thermiques	68
I.4.1 Analyse thermique différentielle : ATD	68
I.4.2. Analyse calorimétrique différentielle : DSC	68
I.4.3 Analyse thermogravimétrique: ATG	68
I.4.4 Protocole de mesure	69
I.5 Analyse de porosité et de surface spécifique	69
I.5.1 Détermination du volume poreux	71
I.5.2 Détermination de la surface spécifique par BET	71
I.5.3 Calcul de la distribution en taille des pores	71
I.6 Analyse des propriétés optiques des couches minces	72
I.6.1 Mesures par spectrophotométrie UV-Vis-IR	72
I.6.2 Protocole de mesure	73
I.7 Analyse topographique et de rugosité de surfaces	74
I.8 Analyse des propriétés catalytiques	75
<b>II. Techniques de caractérisation en voie liquide</b>	<b>75</b>
II.1 Diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) ou Spectroscopie de Corrélation de Photons	75
II.1.1 Définition	75

II.1.2 Description de la méthode	76
II.2 Le potentiel zêta	77
II.2.1 Principe	77
II.2.2 Protocole de mesure	78
II.3 Rhéologie	78
II.3.1 Principe	79
II.3.2 Protocole de mesure	80
II.4 Mesures de mouillabilité des dispersions vis à vis du substrat	81
<b>III. Technique de mise en forme de couches minces par trempage-retrait</b>	<b>82</b>
III.1 Principe de la méthode	82
III.2 Protocole de mises en forme	83
<b>Références bibliographiques</b>	<b>84</b>

## **CHAPITRE III : PRECIPITATION DE NANOPARTICULES D'OXYDE $Mn_3O_4$ \_\_\_\_ 87**

### **-INFLUENCE DES PARAMETRES DE SYNTHESE**

<b>Introduction</b>	<b>89</b>
<b>I. Choix des paramètres de synthèses fixés</b>	<b>91</b>
I.1 Mode et vitesse d'agitation	91
I.2 Sens d'introduction des réactifs	91
I.3 Concentration des sels métalliques	92
I.4 Temps de mûrissement	92
I.5 Récapitulatifs des conditions standards	92
<b>II. Etude des paramètres susceptibles d'influencer la précipitation</b>	<b>93</b>
II.1 Critères d'évaluation des paramètres de précipitation	93
II.1.1 La sursaturation	93
II.1.2 Taille des particules (utilisation du MEB-FEG)	95
II.1.3 Taille des cristallites (utilisation de la DRX)	96
II.2 Influence de la dilution	96
II.3 Influence de la vitesse d'introduction des réactifs	100
II.4 Influence du pH	104
II.5 Influence de la température	107
II.6 Influence de la constante diélectrique	110
II.7 Conclusion sur l'influence des paramètres de précipitation étudiés	113
II.8 Mécanisme de précipitation et de croissance de l'oxyde $Mn_3O_4$	114
II.9 Mise en place d'un protocole standard de synthèse de nanoparticules	116
<b>Conclusion</b>	<b>117</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>118</b>

<b>CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math>, <math>\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4</math> (<math>0 &lt; x &lt; 3</math>) ET DE <math>\text{Cu}_2\text{O}</math></b>	<b>119</b>
<b>Introduction</b>	<b>121</b>
<b>I. Synthèse de nanoparticules de <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	<b>121</b>
I.1 Caractérisations structurales de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et de ses intermédiaires réactionnels	122
I.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X à température ambiante	122
I.1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X en température	125
I.2 Caractérisations microstructurales de $\text{CoOOH}$ et de $\text{Co}_3\text{O}_4$	126
I.2.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) de $\text{CoOOH}$	128
I.2.2 Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) de $\text{CoOOH}$	128
I.2.3 Caractérisations par microscopie électronique (MEB et MET) de $\text{Co}_3\text{O}_4$	128
I.3 Stabilité thermique de $\text{CoOOH}$ sous air	129
I.4 Surface et porosité par adsorption d'azote de $\text{CoOOH}$ et de $\text{Co}_3\text{O}_4$	131
<b>II. Synthèse de nanoparticules d'oxydes mixtes issus du système <math>\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4</math> (<math>0 &lt; x &lt; 3</math>)</b>	<b>134</b>
II.1 Compositions synthétisées	134
II.2 Caractérisations structurales des nanoparticules de $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )	136
II.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	136
II.2.1.1 Cas des cobaltites ( $x > 1,5$ )	136
II.2.1.2 Cas des manganites ( $x \leq 1,5$ )	138
II.2.2 Caractérisation par diffraction des neutrons de $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$	139
II.3 Caractérisations microstructurales des nanoparticules de $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )	142
II.3.1 Cas des cobaltites: ( $x > 1,5$ )	142
II.3.2 Cas des manganites: ( $x \leq 1,5$ )	144
II.4 Stabilité thermique sous air des oxydes de $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )	145
<b>III. Synthèse de nanoparticules d'oxydes de Cuivre : <math>\text{Cu}_2\text{O}</math></b>	<b>147</b>
III.1 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de $\text{Cu}_2\text{O}$	147
III.2 Caractérisation microstructurale de $\text{Cu}_2\text{O}$ par microscopie électronique à balayage	150
III.3 Stabilité thermique de $\text{Cu}_2\text{O}$ sous atmosphère inerte	150
<b>Conclusion</b>	<b>151</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>153</b>

## **CHAPITRE V : PREPARATION DE DISPERSIONS DE NANOPARTICULES ET DÉPÔTS DE COUCHES MINCES D'OXYDES PAR DIP-COATING**

<b>Introduction</b>	<b>157</b>
<b>I. Préparation et contrôle physico-chimique de dispersions de nanoparticules d'oxydes</b>	<b>158</b>
I.1 Désagglomération des particules en milieu aqueux	158
I.2 Propriétés physico-chimiques des particules en milieu liquide	159
I.2.1 Détermination des points isoélectriques	159
I.2.1.1 Cas de $\text{Mn}_3\text{O}_4$	160
I.2.1.2 Etude portant sur les oxydes issus du système $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )	164
I.2.1.3 Etude portant sur $\text{Cu}_2\text{O}$	165
I.3 Préparation de dispersions colloïdales stables dans un milieu azéotrope éthanoïque	167
I.3.1 Choix du solvant	167
I.3.2 Protocole de dispersion des nanoparticules	167
I.3.3 Etude de la concentration optimale en particules : cas de l'oxyde $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$	168
I.3.4 Caractérisation des dispersions colloïdales en milieu azéotrope éthanoïque	164
I.3.4.1 Mesure de la taille hydrodynamique	170
I.3.4.2 Potentiel zêta	173
I.3.4.3 Comportement rhéologique des dispersions colloïdales	175
<b>II. Dépôts et caractérisations des couches minces déposées par dip-coating</b>	<b>178</b>
II.1 Caractérisations microstructurales et rugosité de monocouches d'oxydes sur substrat de verre	178
II.1.1 Monocouche du système $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )	178
II.1.2 Monocouche de $\text{Cu}_2\text{O}$	181
II.2 Caractérisations microstructurales de multicouches d'oxydes sur substrat de verre	183
II.2.1 Multicouches de $\text{Mn}_{1,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$	184
II.2.2 Multicouches de $\text{Cu}_2\text{O}$	184
<b>Conclusion</b>	<b>185</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>186</b>

## CHAPITRE VI : PROPRIETES ET APPLICATIONS OPTOELECTRONIQUES \_189 -PROPRIETES CATALYTIQUES

<b>Introduction</b>	<b>191</b>
<b>I. Propriétés optoélectroniques des oxydes <math>Mn_{3-x}Co_xO_4</math> (<math>0 \leq x &lt; 3</math>) et de <math>Cu_2O</math></b>	<b>192</b>
I.1 Absorbance UV-VIS-IR et $E_g$ de $Mn_3O_4$	193
I.2 Absorbance UV-VIS-IR et $E_g$ de $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ( $0 < x < 3$ )	196
I.3 Absorbance UV-VIS-IR et $E_g$ de $Cu_2O$	198
<b>II. Vers l'élaboration d'une cellule solaire photovoltaïque « tout oxyde » à jonction p-n en couches minces</b>	<b>199</b>
II.1 Substrat d'acier K41X	201
II.2 Couche absorbante d'oxyde $Mn_{0,99}Co_{2,01}O_4$	204
II.2.1 Dépôt cru	204
II.2.2 Frittage du revêtement : influence de la température sur l'oxydation du substrat et sur la fissuration du revêtement	205
II.2.2.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X en incidence rasante	205
II.2.2.2 Caractérisation microstructurale du revêtement céramique après traitements thermiques	206
II.3. Influence de la rampe en température sur l'homogénéité du revêtement pour une température de frittage de 700°C	208
II.4 Dépôt d'ITO sur le revêtement céramique	210
<b>III. Etude des propriétés catalytiques des nanopoudres de <math>CoOOH</math> et de <math>Co_3O_4</math></b>	<b>211</b>
III.1 Oxydation du monoxyde de carbone (CO)	212
III.2 Oxydation du propane ( $C_3H_8$ )	214
<b>Conclusion</b>	<b>216</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>218</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>221</b>

# INTRODUCTION GENERALE





Le matériau absorbant de lumière constitue l'élément clé du système capable de transformer l'énergie du soleil en énergie « utile » dans notre quotidien moderne. La Photosynthèse, réaction biochimique essentielle de la vie terrestre, utilise l'énergie solaire pour réduire le dioxyde de carbone en composés organiques, des sucres essentiellement. Lors de l'interaction avec la lumière, le pigment de chlorophylle absorbe un photon et cède un électron qui est ensuite utilisé dans d'autres réactions. La Photochimie, la Photoélectrochimie, la Photocatalyse et le Photovoltaïque sont d'importants domaines de recherche qui étudient les interactions de la lumière avec divers systèmes dans le but d'activer des réactions chimiques et/ou de produire de l'électricité.

Parmi les différentes familles de matériaux absorbants de lumière, les oxydes de métaux de transition cristallisant dans la structure de type spinelle ont toujours été l'objet d'une grande attention du fait principalement de leurs propriétés optiques, électroniques et magnétiques très intéressantes liées à la multi-valence du cation métallique constituant. Certains de ces oxydes ont déjà été largement étudiés dans notre laboratoire ces dernières décennies pour diverses applications (conversion photo-thermique, pigments pour peintures utilisées dans l'aéronautique et l'espace, la thermolyse, les résistances thermiques de type NTC, les verres-céramiques, les capacités à fortes charges, la catalyse...). De plus, ces oxydes, à base de métaux de transition en abondance naturelle, sont, pour la plupart, inertes chimiquement et sans effet néfaste pour l'Environnement.

La plupart des composants des systèmes optoélectroniques doivent être non-toxiques. Par ailleurs, leur capacité doit être accrue tout en favorisant leur miniaturisation. D'où la nécessité d'utiliser des techniques capables de préparer et de mettre en forme des nanomatériaux sous forme de couches les plus fines possibles. Les couches minces d'oxydes absorbants de lumière peuvent être préparées de différentes manières : dépôts par évaporation, pulvérisation cathodique, sérigraphie, méthode électrochimique... La plupart de ces méthodologies restent complexes et/ou onéreuses à mettre en œuvre. Des techniques telles que le coulage en bandes, le *spin-coating* ou le *dip-coating* sont maintenant très élaborées et permettent la préparation de couches minces structurellement très homogènes et ce, à moindre coût. Elles nécessitent, au préalable, la préparation de solutions stables de précurseurs d'origine organique et/ou minérale. De nos jours, les procédés sol-gel classiques (voies alcoxyde et polymère), sont les plus utilisés pour la fabrication de revêtements à basse température. Ils permettent, par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, l'élaboration de revêtements, de matériaux pulvérulents ou de massifs. Outre le fait

de pouvoir réaliser des hybrides organo-minéraux, ils permettent aussi la synthèse de matériaux purement inorganiques. Toutefois, ces procédés sol-gel requièrent généralement des tensioactifs et/ou des agents organiques complexes nécessitant l'utilisation de traitements thermiques pour permettre leur élimination. De plus, les composés formés étant généralement amorphes, le traitement thermique va servir également à la cristallisation.

Une méthode de synthèse par polycondensation inorganique (ou voie sol-gel inorganique), permettant l'élaboration de nanoparticules d'oxydes à basse température en solution, a ainsi été développée dans le cadre de cette thèse. Après leur stabilisation en solution aqueuse sans complexant organique, des couches minces ont pu être obtenues par la méthode de trempage-retrait. Les paramètres essentiels pour obtenir l'oxyde de structure spinelle  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanométrique et de forme isotrope, directement en solution, ont été étudiés afin d'une part de mieux comprendre les phénomènes qui régissent sa formation et d'autre part pour élargir la synthèse à des oxydes du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ . Cette étude a également servi à la synthèse de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Puis, un travail minutieux sur les propriétés physico-chimiques des particules en solution aqueuse, a été mené en vue d'élaborer des dispersions colloïdales de ces nanoparticules ; ceci pour la préparation de couches minces d'oxydes homogènes sans traitement thermique. Une étude systématique sur les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs sous forme de couche minces a été réalisée. L'objectif étant leur future intégration dans des systèmes d'un nouveau type nécessitant l'absorbance solaire pour la génération de charges utilisables aussi bien pour la conversion chimique que pour la création d'un courant électrique. En parallèle, une étude a été menée sur la destruction catalytique à basse température du monoxyde de carbone et du propane à partir de poudres d'oxyhydroxyde  $\text{CoOOH}$  et d'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire s'articulent ainsi autour de six chapitres :

- Le chapitre I donne une représentation non-exhaustive des principales propriétés physico-chimiques des oxydes de manganèse et/ou cobalt à structure type spinelle  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  définissant la structure type cuprite. Les procédés d'élaboration et de stabilisation de nanoparticules de ces oxydes généralement utilisés sont également précisés. Les principales applications, en lien avec les propriétés d'absorption de lumière des oxydes à l'étude, ainsi que les propriétés catalytiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont proposées.

- Le chapitre II décrit les différentes techniques de caractérisations en voies liquides et en voies sèches utilisées au cours de ce travail de thèse, ainsi que la technique du *dip-coating* (ou trempage-retrait) utilisée pour la mise en forme des couches minces d'oxydes.

- Dans le chapitre III, les résultats obtenus à l'issue d'une étude détaillée menée sur l'influence des paramètres de précipitation (dilution, vitesse d'introduction, pH, température, constante diélectrique etc...), pour la formation de nanoparticules de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en solution aqueuse à la température ambiante, sont présentés. A l'issue de cette étude, un protocole de synthèse de nanoparticules de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a été mis au point.

- Dans le chapitre IV, notre méthode de synthèse optimisée est étendue aux composés issus de la solution solide  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3$ ), à  $\text{CoOOH}$  et à  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur la base des paramètres définis au chapitre précédent pour  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Les caractérisations structurales, microstructurales et la stabilité thermique des poudres ainsi synthétisées sont exposées.

- Le chapitre V porte d'abord sur l'étude des propriétés physico-chimiques des particules en solution aqueuse et sur l'élaboration proprement dite de dispersions colloïdales d'oxydes purs stabilisées sans ajout de composé organique complexe. Puis, les caractéristiques microstructurales et topographiques des couches minces d'oxydes obtenues après dépôts par *dip-coating* sur substrats de verre sont explicitées.

- Enfin, le chapitre VI propose les propriétés d'absorbance de lumière et largeurs de bande interdite des oxydes semi-conducteurs en couches minces mesurées dans les domaines de l'Ultra-Violet (UV), du Visible (Vis) et du proche Infra-Rouge (IR).

Dans le but d'élaborer des cellules photovoltaïques d'un nouveau type en couches minces « Tout Oxyde », une étude préliminaire a été réalisée sur la composition  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . Les couches minces ont été frittées sur un support d'acier en vue d'être caractérisées.

Pour finir, nous nous sommes également intéressés à la conversion catalytique du monoxyde de carbone et du propane à basse température par les nanoparticules de  $\text{CoOOH}$  et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  préparés dans le cadre de ce travail. La réactivité catalytique de ces composés est discutée et comparée aux données de la littérature.



# CHAPITRE I

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE



## I. Le système $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 3$ )

### I.1 La structure spinelle

La structure spinelle a été mise en évidence pour la première fois par Bragg [1] pour le système  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Elle peut-être décrite comme un arrangement cubique à faces centrées d'anions  $\text{O}^{2-}$ . Le groupe d'espace du réseau cristallin est  $\text{Fd } \bar{3}m$ .

Du point de vue structural, la maille élémentaire de formule générale «  $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$  », contient 32 anions  $\text{O}^{2-}$  qui délimitent 64 sites tétraédriques (notés A) et 32 sites octaédriques (notés B) occupés respectivement au huitième et à moitié par les cations métalliques et qui correspond à 8 unités formulaires  $\text{AB}_2\text{O}_4$  par maille élémentaire (Figure 1).

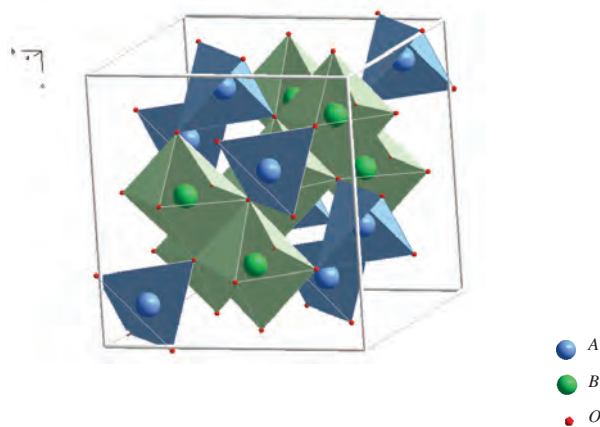
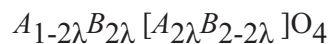


Figure 1 : Structure spinelle idéale type  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  où seuls les polyèdres contenus entièrement dans la maille sont représentés

En réalité, la répartition des cations dans la structure spinelle est plus complexe que celle de la structure idéale qui vient d'être décrite. Selon le type et le mode d'élaboration, il existe une infinité de répartitions cationiques sur les deux types de sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques). On caractérise leur répartition par le degré d'inversion  $\lambda$  compris entre  $0 \leq \lambda \leq 0,5$ .



Par convention, les cations occupant les sites octaédriques sont écrits entre crochets.

Trois grandes catégories de spinelles se distinguent selon leur degré d'inversion :

- Les spinelles directes où  $\lambda=0$ , dans ce cas tous les cations  $A$  occupent uniquement les sites tétraédriques.
- Les spinelles inverses où  $\lambda=0,5$ , dans ce cas la moitié des cations  $B$  occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations  $B$  ainsi que les cations  $A$  occupent les sites octaédriques.
- Les spinelles statistiquement désordonnées,  $\lambda=0,33$  où les cations  $A$  et  $B$  occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques tels que la distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques soit égale à 0,33.

La préférence d'un cation pour un site donné peut être influencée à la fois par des paramètres stériques tels que le rayon ionique du cation et énergétique : énergie de stabilisation dans le champ cristallin (théorie du champ cristallin), énergie électrostatique du réseau (Madelung) et énergie de polarisation des anions  $O^{2-}$  (théorie des champs des ligands).

A partir des calculs d'énergie électrostatique du réseau, O'Neill et Navrotsky [2] ont montré que la préférence d'un cation pour l'un ou l'autre des sites dépend essentiellement de paramètres stériques. Ainsi, pour des spinelles constitués de cations divalents et trivalents, le cation de rayon le plus important aura tendance à se localiser sur les sites tétraédriques. La préférence d'un cation pour un site cristallographique donné est aussi fonction de la température.

## I.2. Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques des oxydes de type spinelle, comme la plupart des oxydes de métaux de transition (OMT), sont directement reliées à leurs structures de bandes. De manière générale, la bande de valence (BV) est constituée d'orbitales d'oxygène pleines (orbitales  $2p^6$ ) alors que la bande de conduction (BC) est constituée principalement d'orbitales du cation d vides. Suivant la valeur de la bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction appelée *gap*), l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur plus ou moins affirmé.



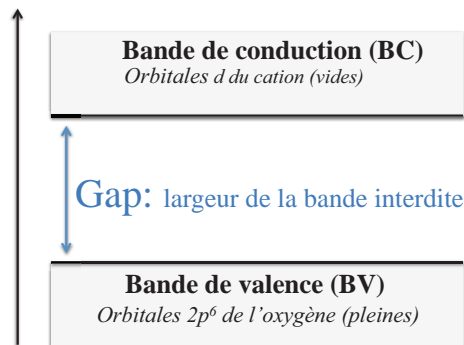


Figure 2 : Représentation simplifiée du diagramme de bande d'un OMT

Les propriétés d'absorption de lumière des oxydes de type spinelle comme les OMT sont principalement liées à des transferts de charges de diverses natures dans le matériau:

- transfert de charges inter-atomiques qui peut se faire entre anion et cation (transitions p-d) ou entre cations (transitions d-d) donnant naissance à de larges fronts d'absorption.

- transfert de charges intra-atomiques (transitions d-d sur un même cation) qui n'est valable que dans certains cas (effet des champs des ligands).

➤ Transfert de charges inter-atomiques (anion-cation et cation-cation)

Parmi les transferts de charges inter-atomiques responsables des propriétés d'absorption rencontrées dans les oxydes de type spinelle, le transfert de charges anion-cation (théorie des bandes) est le phénomène présentant des intensités en absorption les plus élevées. Pour des faibles valeurs de *gap*, comprises dans la gamme du visible, le phénomène d'absorption est alors lié à un transfert d'électrons d'orbitales  $2p^6$  de l'oxygène (BV) vers les orbitales  $3d^n$  vides (BC) du cation métallique. C'est pour cela que les OMT (dont les spinelles) à faible *gap* nous apparaissent colorés. Dans le cas contraire, pour des *gap* n'étant pas compris dans la gamme du visible, le transfert d'électrons d'orbitales  $2p^6$  de l'oxygène (BV) vers les orbitales  $3d^n$  du cation métallique (BC) n'est pas permis. Justifiant le fait que certains OMT (dont les spinelles) à large *gap* nous apparaissent très clairs voire transparents (TCO).

Cependant, certains OMT à large *gap* peuvent nous apparaître colorés lorsqu'ils sont dopés par des éléments accepteurs ou donneurs d'électrons sous formes d'impuretés. Dans ce cas des transitions électroniques BV accepteurs ( $h^+$ , p) ou donneurs d'électrons ( $e^-$ , n) peuvent avoir lieu par absorption de longueur d'onde du visible.

D'autres propriétés d'absorption des OMT liées à un transfert de charges inter-atomiques entre cations peuvent avoir lieu : on parle de transfert de charge d'intervalence (ICT) [3,4] ; le transfert inter-atomique peut être direct (cas du recouvrement des orbitales des cations) ou indirect (transfert via l'oxygène). Ce transfert de charge intervient entre deux cations de transitions de degrés d'oxydation différents. Ceci explique notamment la couleur bleue du saphir liée à un transfert de charge d'intervalence sous illumination entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ . Zhou et al. [5] ont également observé ce type de transitions dans des oxydes de structure spinelle à partir de mesures magnétiques sur des couches d'oxydes de  $\text{CoFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $x=\text{Mn}, \text{Al}, \text{Sc}$ ) ; le transfert de charges associé correspond à une transition entre  $\text{Co}^{2+}$  ( $t_{2g}$ ) et  $\text{Fe}^{3+}$  ( $t_{2g}$ ) via l'oxygène pour une énergie correspondante d'environ 2,27 eV.

➤ Transfert de charges intra-atomique (d-d)

Les propriétés d'absorption des OMT peuvent aussi être liées à un autre type de transfert de charges intervenant au sein d'un même cation. Dans la configuration électronique classique d'un OMT, les cinq orbitales  $d$  d'un cation métallique libres ont toutes la même énergie, on dit qu'elles sont dégénérées (Figure 3). L'apparition d'un champ cristallin, induit par les interactions entre le cation métallique et les anions  $\text{O}^{2-}$ , provoque une levée de dégénérescence partielle des orbitales  $d$  des cations. Dans le cas des complexes octaédriques et tétraédriques, deux groupes (I et II) d'orbitales  $d$  sont alors formés (I : orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ ) et (II : orbitales  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ) (Figure 3). Lorsque le cation se trouve en environnement tétraédrique, les orbitales  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  (notées  $e$ ) du cation sont déstabilisées vers des plus basses énergies tandis que les orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  (notées  $t_2$ ) sont déstabilisées vers des plus hautes énergies (Figure 3). L'inverse est observé quand le cation est en environnement octaédrique : les orbitales  $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  sont notées  $t_{2g}$  et les orbitales  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  notées  $e_g$  (Figure 3). Ces phénomènes s'expliquent par des raisons de symétrie entre les orbitales du cation et des ligands.

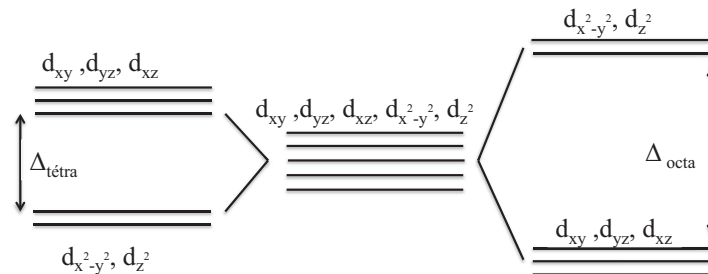


Figure 3 : Dégénérescence des orbitales  $d$  du cation en symétrie tétraédrique pour l'ion isolé et en symétrie octaédrique.

Les valeurs d'énergies des transitions d-d qui ont lieu dans les oxydes métalliques sont fréquemment dans le domaine du visible.

### I.3 L'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4$

#### I.3.1 Structure cristalline

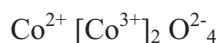
L'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , stable à température ambiante, cristallise dans la structure spinelle cubique et le groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Les données cristallographiques suivantes ont été déduites à partir de mesures par diffraction sur poudre (rayonnement synchrotron) [6]; l'origine de maille est (0, 0, 0) et elle est translatée au centre de symétrie.

Le paramètre de maille de la structure ainsi que le volume de la maille valent respectivement 8,085 Å et 528,5 Å<sup>3</sup>. Les positions atomiques dans la structure sont répertoriées dans le Tableau 1.

Atome	Positions de Wyckoff	$x$	$y$	$z$
Co (A)	8a	-0,125	-0,125	-0,125
Co (B)	16d	0,500	0,500	0,500
O	32e	0,263	0,263	0,263

Tableau 1 : Données cristallographiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à température ambiante

La distribution cationique est telle que le degré d'inversion est nul (spinelle direct) et s'écrit :



Cette distribution a été confirmée par de nombreux auteurs par différentes techniques de caractérisation (mesures magnétiques [7], diffraction des neutrons [8], etc).

#### I.3.2 Magnétisme et conduction électrique

$\text{Co}_3\text{O}_4$  est paramagnétique à température ambiante. Il devient anti-ferromagnétique en dessous de  $T_N \approx 40$  K où l'antiferromagnétisme est principalement dû à la faiblesse du couplage entre

les  $\text{Co}^{2+}$  les plus proches voisins [8]. Les propriétés magnétiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont dues au moment magnétique du cation  $\text{Co}^{2+}$  dont la valeur est telle que  $\mu_{\text{Co}^{2+}} = 3,26 \mu_B$  les cations  $\text{Co}^{2+}$  se trouvent donc dans une configuration haut spin en environnement tétraédrique. Cette valeur expérimentale qui est légèrement supérieure à la valeur théorique du moment magnétique de  $\text{Co}^{2+}$  (configuration haut spin  $S=3/2$ ) est due à un couplage spin-orbite [8]. Le moment magnétique de  $\text{Co}^{3+}$  en environnement octaédrique tel que  $\mu_{\text{Co}^{3+}} = 0 \mu_B$ ; les cations  $\text{Co}^{3+}$  se trouvent donc en configuration bas spin. L'écart énergétique important ( $19000 \text{ cm}^{-1}$ ) entre les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  peut expliquer l'état de spin bas pour les cations  $\text{Co}^{3+}$  en sites octaédriques. Les ions  $\text{Co}^{2+}$  en environnement tétraédrique sont donc en configuration haut spin  $3d^7 (t_{2g}^3 e^4)$ ; les ions  $\text{Co}^{3+}$  en environnement octaédrique sont en configuration bas spin  $3d^6 (t_{2g}^6 e_g^0)$ .

Les propriétés de conduction électrique dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , comme dans la plupart des oxydes de type spinelle sont généralement expliquées par le phénomène de *hopping* ou saut de petits polarons. Le polaron étant une entité constituée d'un trou ou un électron piégé accompagné de la polarisation qu'il induit lors de son introduction dans un solide ionique. Selon Verwey, ces sauts sont possibles entre cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents [9, 10]. La probabilité de sauts est accrue entre les sites octaédriques car la distance entre ces sites est inférieure à celle séparant les sites tétraédriques.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  est isolant à température ambiante. La distribution est telle qu'aucun cation n'a de degré de valence différent sur un même site cristallographique pour permettre le transfert de charge par *hopping*. Les mesures de résistivité sur un monocristal sont de l'ordre de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  [11]. Cependant, des valeurs de résistivité plus faibles de l'ordre de  $5,1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  ont pu être obtenues dans la littérature pour des céramiques [12]. La diminution de la résistivité peut s'expliquer par une sous-stoechiométrie en oxygène du composé qui va devoir réduire une partie de  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^{2+}$  en site octaédrique pour retrouver l'électroneutralité du composé; une conduction par *hopping* est alors possible.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est généralement un semi conducteur de type p à l'ambiante [13]. Suivant le mode d'élaboration (film ou céramique), la conductivité électrique peut varier. Des valeurs de conductivité sur films minces jusqu'à quatre fois supérieures à celle observée sous forme de céramiques ont pu être observées [13].

### I.3.3 Propriétés optoélectroniques

Le spectre d'absorption de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est caractérisé par deux bandes d'absorption dont l'une est située dans l'Ultra-Violet (UV) et l'autre dans le Visible (VIS) (Figure 4).

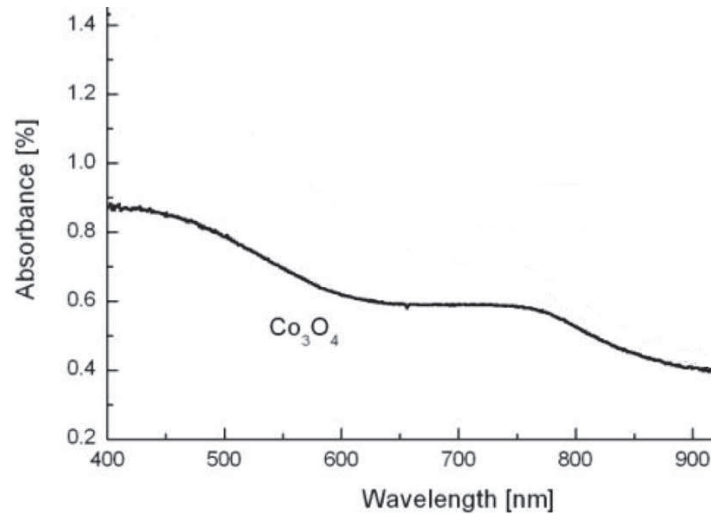


Figure 4: Absorbance de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme de films, en fonction de la longueur d'onde variant du visible au proche infra-rouge [14]

La première bande d'absorption située à 400 nm est attribuée à un transfert de charges inter-atomiques (anion-cation) « mixte », des orbitales  $\text{O}^{2-}$  ( $2p^6$ ) vers les orbitales  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) et aussi vers les orbitales  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ) [15, 3]. La présence de la bande d'absorption vers 700 nm peut être expliquée par le transfert de charges inter-atomiques (cation-cation) entre les orbitales  $d(t_{2g})$  du cation  $\text{Co}^{3+}$  en site octaédrique et les orbitales  $d(t_2)$  du cation  $\text{Co}^{2+}$  en site tétraédrique [15, 3].

Les valeurs de bande interdite ( $E_g$ ) associées au spectre d'absorption des oxydes sont généralement déterminées dans la littérature par la relation de Tauc [16]. Suivant la meilleure interpolation exponentielle de la courbe  $(\alpha h\nu)^x$  en fonction de  $h\nu$ , il est alors possible de déterminer la nature du *gap* : pour  $x = 1/2$  la transition sera indirecte et pour  $x = 2$  la transition sera directe. En outre, il est possible de déterminer la valeur de  $E_g$  par l'intersection de l'extrapolation linéaire de  $(\alpha h\nu)^x$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ).

Deux *gap* directs sont associés aux deux fronts d'absorption observés (Figure 5).

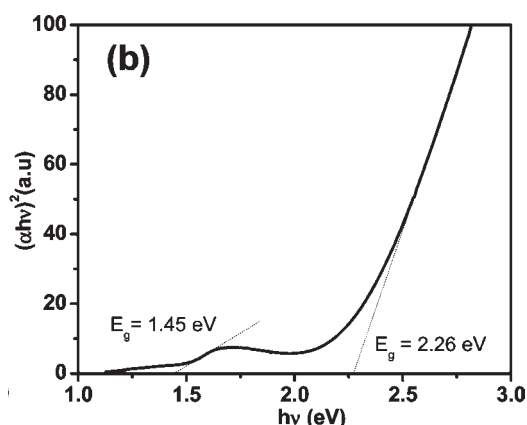


Figure 5 : Valeurs de *gap* de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme de films obtenues par les intersections des extrapolations linéaires de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ) [15]

Des valeurs proches et inférieures à 1,5 eV, sont ainsi généralement associées à un transfert de charges  $\text{Co}^{3+} d(t_{2g}) \rightarrow \text{Co}^{2+} d(t_2)$  alors que des valeurs proches et inférieures à 2 eV, observées pour le *gap* de plus haute énergie sont associées à des transferts de charges  $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{2+} (3d^7)$  et  $\text{O}^{2-} (2p^6) \rightarrow \text{Co}^{3+} (3d^6)$  [17, 18, 19]. Cependant, certains auteurs ont obtenus des valeurs de *gap* supérieures correspondant à un décalage des fronts d'absorption vers le bleu [15, 20]. Un effet de confinement quantique lié à la diminution progressive de la taille des particules pourrait être à l'origine de ce décalage du *gap* et, par là même, du front d'absorption correspondant.

#### I.4 L'oxyde $\text{Mn}_3\text{O}_4$

##### I.4.1 Structure cristalline

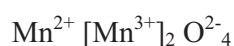
L'hausmanite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  adopte, à température ambiante, une structure spinelle à déformation quadratique qui cristallise dans le groupe d'espace  $I4_1/amd$ .

Les données cristallographiques suivantes ont été déterminées par diffraction des rayons X sur un cristal naturel [21], l'origine de la maille est prise au centre de symétrie. Les paramètres de mailles  $a'$  et  $c$  sont respectivement égaux à 8,153 Å et 9,442 Å et donc, tels que  $c/a'=1,1581$ . Le volume de la maille est égal à 627,6 Å<sup>3</sup>.

Atome	Positions de Wyckoff	x	y	z
Mn (A)	4a	0,000	0,250	0,875
Mn (B)	8d	0,000	0,500	0,500
O	16h	0,000	0,472	0,258

Tableau 2 : Données cristallographiques de  $Mn_3O_4$  à température ambiante

La distribution cationique aujourd'hui admise est:



De multiples auteurs ont confirmé cette distribution par mesures de pouvoir thermoélectrique [22], mesures magnétiques [23] et par une approche selon la méthode du BVS (Bond Valence Sum) [24].

L'origine de la déformation de la maille est due à la présence de cations  $Mn^{3+}$  en sites octaédriques qui rend le rapport  $c/a > 1$ , provoquant une distorsion de la maille de cubique à quadratique par un effet Jahn-Teller coopératif [25].

#### I.4.2 Magnétisme et conduction électrique

L'oxyde  $Mn_3O_4$  est paramagnétique à température ambiante. Il présente un comportement ferrimagnétique en dessous de  $T = 42K$ . Les valeurs de moment magnétique, obtenues dans la littérature, sont très inférieures à  $3 \mu_B.mol^{-1}$ , attendue dans le cas d'un modèle de Néel colinéaire ( $1,42 \mu_B.mol^{-1}$  pour des échantillons pulvérulents [26] et  $1,87 \mu_B.mol^{-1}$  pour des monocristaux [27]. Un dédoublement de la structure cristalline selon l'axe b explique la structure magnétique. Les moments magnétiques de  $Mn^{2+}$ , en environnement tétraédrique, s'ordonnent dans la direction [010] tandis que ceux de  $Mn^{3+}$ , en environnement octaédrique, se subdivisent en deux sous-réseaux non colinéaires dans le plan (100). Des valeurs de moments magnétiques de  $4,2 \mu_B$  [28] pour  $Mn^{2+}$  en environnement tétraédrique et  $1,96$  pour  $Mn^{3+}$  en environnement octaédrique ont été déterminées.  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{3+}$  se trouvent tous deux en configuration haut spin (HS).

$Mn_3O_4$  est isolant à température ambiante. Comme pour  $Co_3O_4$ , sa distribution cationique

$\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{3+}]_2\text{O}^{2-}_4$  ne permet alors pas le transfert de charges par *hopping*. Des valeurs de résistivité comprises entre environ  $10^7$  et  $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$  sont répertoriées dans la littérature. Des valeurs de résistivité beaucoup plus faibles (1 à 2 ordres de grandeur) ont toutefois été observées à une température de  $1170^\circ\text{C}$  [29, 30]. Cette variation de conductivité serait liée à une transformation allotropique réversible quadratique-cubique avec une modification de la distribution cationique basée sur l'équilibre :  $2\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$  [31]. La présence de couples  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  en sites octaédriques permettrait alors une conductivité par sauts de polarons entre cations du manganèse.

#### I.4.3 Propriétés optoélectroniques

Dans  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ) est situé sur le site tétraédrique et en configuration haut spin (HS) telle que chacune des cinq orbitales contienne un électron ( $^2e\ ^3t_2$ );  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) situé en site octaédrique, également en configuration HS, présente la configuration électronique ( $^3t_{2g}\ ^1e_g$ ) avec une levée de dégénérescence des niveaux  $e_g$  liée à l'effet Jahn-Teller. Un front d'absorption intense est observé dans la gamme de l'Ultra-Violet (Figure 6).

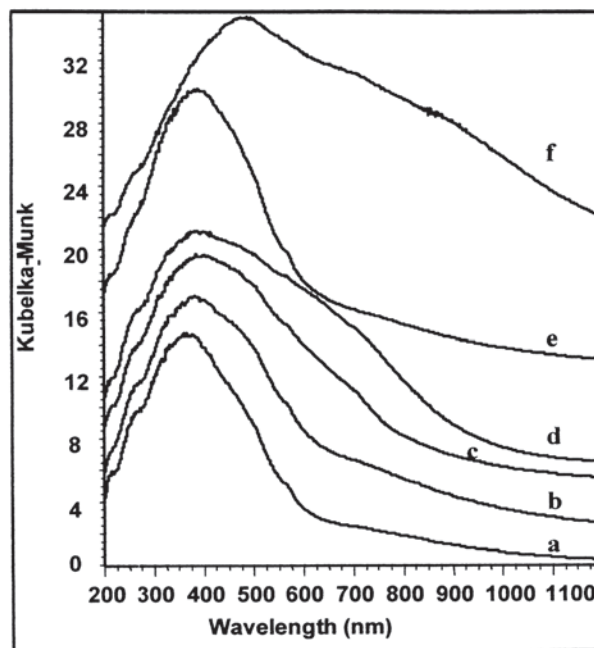


Figure 6: Absorbance de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  obtenu par précipitation sous forme de poudres en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures de calcination ; a) sans calcination, b) calciné à 373K, c) à 573K d) à 673K, e) à 773K, f) à 873K [32].



Ce front d'absorption dans la gamme de l'UV est généralement attribué à un transfert de charges des orbitales p de l'oxygène vers les niveaux permis des orbitales d des cations  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{3+}$  [32, 33, 34].

Des transitions d-d intra-atomiques entre  $Mn^{3+}$  en environnement octaédrique sont caractérisées par la présence de faibles variations de la courbe d'absorbance dans le visible vers 570 nm et 700 nm [32, 33, 34].

Le *gap* optique associé au front d'absorption présent dans l'UV est direct. Selon le mode d'élaboration et la taille des particules considérées, les valeurs de *gap* répertoriées dans la littérature varient. Une valeur de 2.36 eV a été obtenue sur film [35]. Une valeur plus élevée, de l'ordre de 3.3 eV a été mesurée pour des nanoparticules de morphologies sphériques [36]. Un effet de confinement quantique, dû à la diminution de la taille des particules, pourrait expliquer cette augmentation du *gap* et son front d'absorption correspondant.

#### I.5.Oxydes mixtes du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ( $0 < x < 3$ )

##### I.5.1 Diagramme de phase et stabilité des oxydes

On définit respectivement par manganite et cobaltite des oxydes de type spinelle dont le manganèse et le cobalt sont majoritaires. En 1964, Aukrust et Muan [37] ont déterminé le diagramme de phase du système  $Mn_3O_4$ - $Co_3O_4$  sous pression atmosphérique pour des températures supérieures ou égales à 600°C (Figure 7) par synthèse à l'état solide. L'extrapolation des courbes de changement de phase jusqu'à la température ambiante met en avant la difficulté d'obtenir des phases spinelles pures par réactions à l'état solide à température ambiante pour des teneurs en cobalt inférieures à 50%. Pour ces teneurs, les phases apparaissent pures à hautes températures. Une des voies envisageables pour l'obtention de phases à structure spinelle pures par réaction à l'état solide à l'ambiante est l'utilisation d'un refroidissement rapide (trempe) pour figer des structures stables uniquement à hautes températures. Par ailleurs Vidalès [38] et Lavala [39] ont réussi à obtenir des phases spinelles pures de structure quadratique pour  $x=2$  [38], [39] et  $x=2,6$  [38] en utilisant une synthèse par chimie douce suivi d'un traitement de calcination modéré.

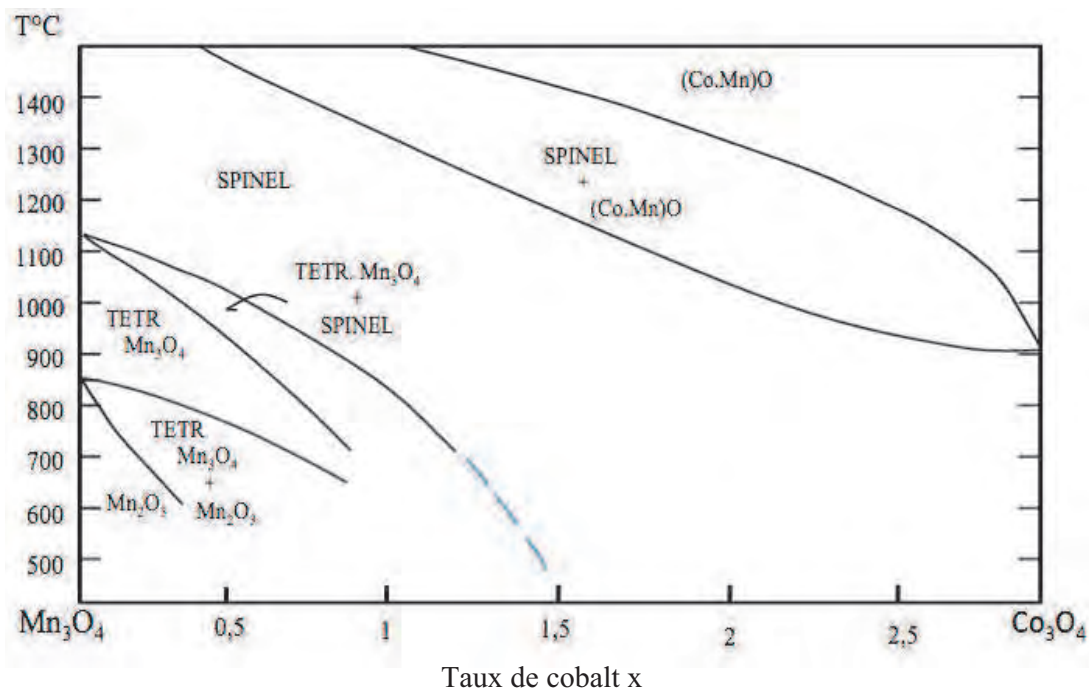


Figure 7 : Reproduction du diagramme de phase du système  $Mn_3O_4-Co_3O_4$  sous pression atmosphérique par Aukrust et Muan [37]

Dans le cas où les teneurs en cobalt sont supérieures à 50% l'extrapolation (Figure 7) indique que l'obtention d'une phase pure par réaction à l'état solide semble possible dès 400°C. H. Bordeneuve et al. [6] ont obtenu différentes compositions pures du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $1,78 \leq x \leq 3$ ) à l'état de poudre par calcination à 800°C d'oxalates mixtes synthétisés par coprécipitation (synthèse par chimie douce). Parmi les cobaltites qui contiennent du manganèse, la composition la plus citée dans la littérature est  $MnCo_2O_4$  [40, 41, 42]. Cette phase peut-être obtenue seule par chimie douce. Les composés riches en cobalt ( $x > 1,5$ ) sont cubiques et ceux en manganèse ( $x < 1,5$ ) sont de structures quadratiques.

### I.5.2 Magnétisme et conduction électrique

Les composés  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) présentent généralement un comportement paramagnétique classique à température ambiante. En dessous d'une température de Curie comprise entre 10 et 190 K, selon la teneur en cobalt, un ordre magnétique de type ferrimagnétique s'établit [43]. A partir de mesures magnétiques et de diffraction de neutrons sur ces composés à 4,2 K, la structure magnétique évolue avec la teneur en cobalt : dans le cas de composés à structure cubique avec  $1,6 \leq x \leq 2,6$ , une fluctuation des directions des moments magnétiques en sites octaédriques est observée. Elle est liée à une absence d'ordre entre

cations manganèse et cobalt en sites octaédriques. Pour  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , dont la structure est quadratique, les spins des sous réseaux octaédriques auraient une configuration triangulaire [23].

Les oxydes  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ), de par leurs distributions cationiques, ne sont pas isolants contrairement aux oxydes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Une conduction de type p pour ces oxydes a été mise en évidence par des mesures de coefficient Seebeck [6]. Selon la méthode d'élaboration et de mise en forme, des propriétés électriques très différentes sont observées dans la littérature. Les propriétés électriques de ces matériaux, quelle que soit leur nature (film ou céramique), sont directement reliées à la structure, à l'état de densification et au taux de cristallinité. Toutefois, un minimum de résistivité semble être obtenu selon les auteurs pour  $1,8 \leq x \leq 2$ . Le plus souvent, la conduction dans les oxydes à base de manganèse s'explique par un saut de polarons entre  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  en sites octaédriques. Cependant, d'après certains auteurs, il est possible d'avoir des ions du cobalt divalents et trivalents sur un même site cristallographique. Jabry et al. [44] expliquent notamment la conduction pour les cobaltites de manganèse par un saut de polarons entre  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ .

H.Bordeneuve et al [6] ont obtenu des valeurs de résistivité sur céramique de l'ordre 300  $\Omega\cdot\text{cm}$  pour  $1,54 \leq x \leq 2,39$ . De plus, pour des teneurs en cobalt supérieures à 1, des analyses par diffraction de neutrons ont mis en évidence la présence des cations  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  en sites octaédriques permettant ainsi d'envisager plusieurs types de sauts de polarons. Un maximum de conductivité a été mesuré pour la composition contenant des concentrations équivalentes des couples d'ions  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  en sites octaédriques.

A notre connaissance, aucun auteur n'a à ce jour publié des analyses systématiques des propriétés optoélectroniques de l'ensemble des oxydes du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ )

## II. La cuprite $\text{Cu}_2\text{O}$

### II.1 Structure cristalline

L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ . Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes  $a/2$  (Figure 8).

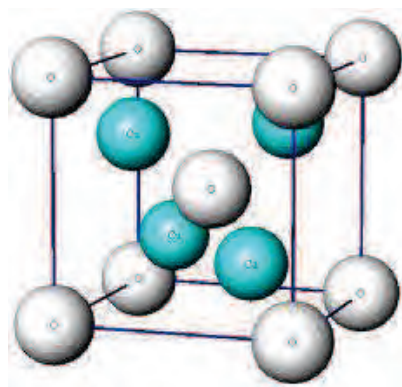


Figure 8: Représentation schématique de la structure cristallologique de  $\text{Cu}_2\text{O}$

Le paramètre de maille et le volume de la maille valent respectivement  $4.2670 \text{ \AA}$  et  $77,69 \text{ \AA}^3$  [45], les positions atomiques des ions sont reportées dans le Tableau 3.

Atome	Positions de wyckoff	$x$	$y$	$z$
Cu	4b	0,000	0,000	0,000
O	2a	0,250	0,250	0,250

Tableau 3 : Données cristallographiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à température ambiante [45]

## II.2 Magnétisme et conduction électrique

La conductivité électrique de la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  est généralement expliquée par la présence d'un excès d'oxygène liés à la formation de lacunes de cuivre  $V_{\text{Cu}}$  ou d'oxygène interstitiels ; ces défauts confèrent au  $\text{Cu}_2\text{O}$  une conduction électrique de type p présentant une large mobilité de porteurs positifs à l'ambiante,  $\mu_p \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en forme de couche mince [46].

La configuration électronique du  $\text{Cu}^+$  en  $(4s^0, 3d^{10})$  implique que tous les électrons soient appariés rendant le composé diamagnétique à température ambiante. La présence d'un hystérésis, observé parfois à basse température dans  $\text{Cu}_2\text{O}$ , caractéristique d'un ordre ferromagnétique, a été attribuée à du  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  magnétique. Ce  $\text{Cu}^{2+}$  serait dû à la formation de lacunes dans le sous réseau anionique. Des cristaux de  $\text{Cu}_2\text{O}$  utilisés pour des jonctions  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  sont obtenus par une oxydation totale de lames de cuivre suivie d'un recuit prolongé à haute température afin d'augmenter la taille des domaines monocristallins. Un traitement thermique à basse température permet ensuite d'abaisser la résistivité jusqu'à  $5 \cdot 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$

[47]. La topologie tridimensionnelle des liaisons intermétalliques dans la structure cristalline de  $\text{Cu}_2\text{O}$  lui confère des interactions  $d_{10}$ - $d_{10}$  bien plus effectives que dans un arrangement bidimensionnel tel qu'observé dans la structure delafossite. La couleur rouge/orangée de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en comparaison avec la transparence de  $\text{CuAlO}_2$  (structure delafossite) et la plus faible conductivité électrique de ce dernier peuvent être expliquées par la différence d'interactions Cu-Cu obtenues dans ces types de composés.

### II.3 Propriétés optoélectroniques

La structure de bande de la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  est une exception parmi les OMT. En effet, le haut de la bande de valence (BV) présente un caractère dominant 3d lié à l'hybridation d'orbitales  $\text{Cu}^+$  ( $3d^{10}$ ) et d'orbitales  $\text{O}_2^-$  ( $2p^6$ ). Son origine est liée au fort recouvrement  $\sigma$  intervenant entre orbitales 2p de l'oxygène avec les orbitales  $3d_z^2$  du cuivre ainsi qu'à un faible recouvrement lié au recouvrement d'orbitales  $\pi$  :  $3d_{xz}$   $3d_{xy}$   $3d_{yz}$  [48]. La bande de conduction (BC) quant à elle correspond aux orbitales 4s du  $\text{Cu}^+$  vides. Le transfert de charges correspondant au *gap* du matériau se fait donc entre orbitales de type d du cation  $\text{Cu}^+$  (Figure 9).

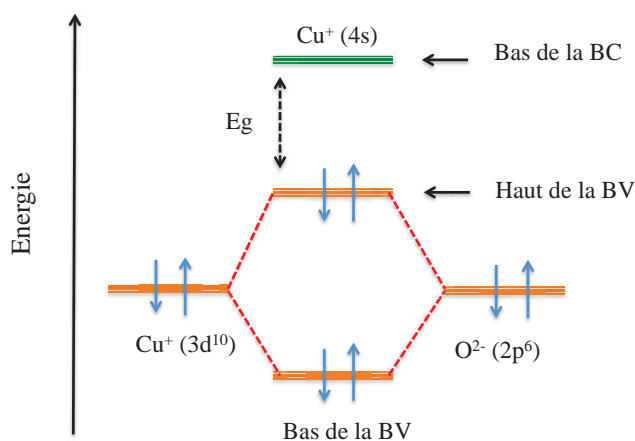


Figure 9 : Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de  $\text{Cu}_2\text{O}$

Le *gap* optique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  varie selon la méthode d'élaboration et de mise en forme. En effet, le *gap* optique de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est proche 2 eV [49] à l'état de massif tandis que sur films, des valeurs supérieures ont été observées [50, 51, 52] (Figure 10). Cette augmentation du *gap* est expliquée dans la littérature par un effet de confinement quantique lié à une diminution de la taille des particules [53].

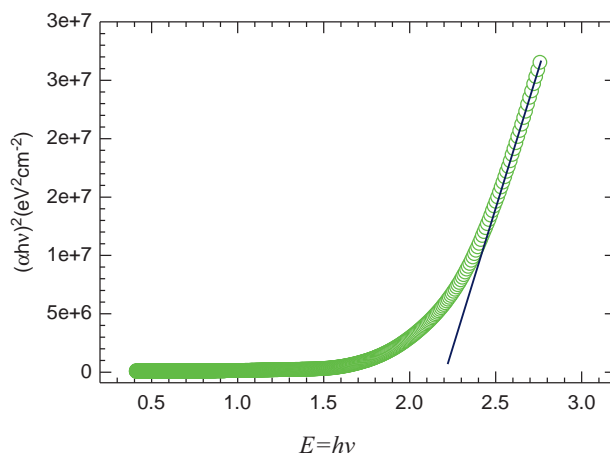


Figure 10 : Valeur de gap de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous forme de film obtenue par intersection de l'extrapolation linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ) [52]

### III. Méthode d'élaboration de nanoparticules d'oxydes de $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 3$ ) et de $\text{Cu}_2\text{O}$

#### III.1 Etat de l'art

L'élaboration d'oxydes simples ou mixtes peut se faire par des méthodes de synthèse dites traditionnelles correspondant à des réactions à l'état solide ou par des méthodes de chimie douce. Les méthodes par réaction à l'état solide se font par mélange de poudres d'oxydes à hautes températures. Elles ne sont généralement pas adaptées à la formation de nanoparticules car elles demandent l'utilisation de traitements thermiques à températures élevées entraînant la formation de particules de grandes tailles et de faibles surfaces spécifiques.

Les méthodes de chimie douce, elles, se font à basse température et correspondent majoritairement à la condensation en solution de précurseurs moléculaires. Elles permettent l'obtention de matériaux chimiquement homogènes et, selon la méthode, un contrôle plus ou moins important de la taille et de la morphologie des particules.

Les techniques de préparation par chimie douce en solution les plus utilisées dans la littérature pour la synthèse de  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) sont basées sur les procédés sol-gel, sur les méthodes de combustion, les méthodes hydrothermales et les méthodes de (co-)précipitation (Tableau 4). Dans le cas du  $\text{Cu}_2\text{O}$ , les méthodes de préparation par chimie sont basées sur la sonofication, l'hydrothermal, le sol-gel ou (co-)précipitation (Tableau 5).

$Mn_{3-x}Co_xO_4$ ( $0 \leq x \leq 3$ )	Voie de synthèse	Organiques	Morphologies & Tailles	Calcination	Réf
"Pur" ( $x=3$ ; 2,4 ; 1,5 ; 0,99 ; 0,3 ; 0)	sol-gel (V.P*)	oui	polyèdres $\approx 100$ nm	oui	[54]
Pur ( $x=0$ ; 3)	sonification	oui	sphères et cubes de $\approx 20$ à $60$ nm	non	[55]
Multiphasé	co-précipitation	non	polymorphes $\approx 1$ à $50$ $\mu m$	oui	[56]
Pur ( $x=2$ )	co-précipitation	oui	batonnets $\approx 20/2$ $\mu m$	oui	[57]
Pur ( $x=2$ )	sol-gel (V.P*)	oui	polyèdres $\approx 50$ à $200$ nm	oui	[40]
Pur ( $x=1$ ; 1,5 ; 2)	sol-gel (V.P*)	oui	polyèdres $\approx 30$ à $80$ $\mu m$	oui	[39]
"Pur" ( $x=1$ ; 2)	sol-gel (V.P*)	oui	sphères et PL* $\approx 100$ à $500$ nm	oui	[41]
Pur ( $x=1$ )	hydrothermal	oui	polyèdres $\approx 10$ à $50$ nm	oui	[58]
Multiphasé	co-précipitation	non	sphériques $\approx 1$ $\mu m$	oui	[59]
Pur ( $x=2$ )	combustion	non	polyèdres $\approx 0,2-3$ $\mu m$	oui	[60]
Pur ( $x=2$ )	micro-onde	non	sphères $< 100$ nm	non	[60]
Pur ( $x=3$ ; 2)	combustion	non	polymorphes $> 1$ $\mu m$	oui	[61]
Pur ( $x=2$ ; 2,25 ; 2,5 ; 2,75 ; 3)	combustion	non	non défini	oui	[62]
Pur ( $x=1$ )	co-précipitation	oui	polyèdres $\approx 10$ à $50$ nm	oui	[63]
Multiphasé	co-précipitation	non	non défini	oui	[64]
Pur ( $x=0$ ; 0,4 ; 1 ; 1,6) MP* (1,4)	co-précipitation	oui	non défini	oui	[38]
Pur ( $x=1$ )	co-précipitation	non	cubes $\approx 2$ $\mu m$	oui	[65]
Multiphasé ( $x=0$ )	hydrothermal	oui	octaèdre $\approx 150$ nm	non	[66]
Multiphasé ( $x=0$ )	hydrothermal	oui	octaèdres ( $\approx 1$ $\mu m$ ) et PL* ( $\approx 5/1$ $\mu m$ )	oui	[67]
Pur ( $x=0$ )	sonification	oui	polyèdres ( $\approx 25$ nm) et NT* ( $> 100$ nm)	non	[68]
Pur ( $x=0$ )	co-précipitation	non	cubes $\approx 50$ à $120$ nm	non	[69]
Multiphasé ( $x=0$ )	sol-gel (V.P*)	oui	polyèdres $\approx 1$ $\mu m$	oui	[70]
Pur ( $x=3$ )	co-précipitation	non	polymorphes $> 1$ $\mu m$	oui	[71]
Pur ( $x=3$ )	hydrothermal	oui	sphères $\approx 500$ nm	oui	[72]
Pur ( $x=3$ )	hydrothermal	oui	PL* $\approx 100$ à $500$ nm	non	[73]
Pur ( $x=3$ )	micro-onde	non	NT* $\approx 1/0,05$ $\mu m$	oui	[74]
<i>"Pur": pureté mal définie    V.P* = voie polymère    NT*=nanotubes et PL*= plaquettes</i> <i>MP*=Multi-phasé</i>					

Tableau 4: Exemples de voies de synthèse par chimie douce de  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ )

$Cu_2O$	Voie de synthèse	Organiques	Morphologies & Tailles	Calcination	Réf
Pur	co-précipitation	oui	cubes $\approx 25$ à $200$ nm	non	[75]
Pur	sonification	oui	sphères poreuses $\approx 500$ nm	non	[76]
Pur	co-précipitation	non	sphères et cubes $\approx 20$ à $200$ nm	non	[77]
Pur	co-précipitation	oui	sphères, cubes, ... $\approx 100$ à $500$ nm	non	[78]
Pur	co-précipitation	oui	sphères, cubes, polyèdres, octaèdres	non	[79]
Pur	hydrothermal	oui	dendrites	non	[80]
Pur	sonification	oui	sphères $\approx 200$ nm	oui ( sous $N_2$ )	[81]
CuO:Cu <sub>2</sub> O	sol-gel (V.P*)	oui	polyèdres $\approx 20$ à $100$ nm	oui	[82]
<i>V.P* = voie polymère</i>					

Tableau 5: Exemples de voies de synthèse par chimie douce de  $Cu_2O$

*Dans l'objectif d'élaborer des dispersions colloïdales stabilisées sans ajout de dispersants organiques, il est important de choisir une méthode de synthèse permettant de contrôler la taille et la morphologie des particules et qui facilite au mieux leur dispersion. Parmi les différentes méthodes de chimie douce mentionnées, la voie sol-gel, la voie hydrothermale et la méthode par (co-)précipitation sont celles qui permettent de mieux contrôler la taille et la morphologie des particules. De manière générale, la méthode sol-gel et la voie hydrothermale utilisent souvent des espèces organiques ainsi que des intermédiaires réactionnels qui nécessitent un traitement thermique permettant d'éliminer d'éventuels résidus carbonés ou de former la phase cristalline recherchée (Tableau 4). Ces traitements thermiques peuvent conduire à l'apparition d'agglomérats par pré-frittage des particules limitant la dispersion recherchée des particules.*

*La méthode de (co-)précipitation de sels métalliques, lorsque l'agent précipitant est une base, permet, selon les cas, d'obtenir des particules d'oxydes déjà cristallisées en solution. Cette méthode sera donc utilisée pour la synthèse des nanoparticules d'oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  et de  $Cu_2O$  en solution aqueuse.*

### III.2 Précipitation de nanoparticules cristallisées en milieu aqueux

La précipitation de sels métalliques en milieu aqueux utilisant comme agent précipitant une base, est une méthode de synthèse peu coûteuse et facilement adaptable à l'industrie. Elle repose sur une succession de réactions de condensation de cations métalliques en solution aboutissant à l'obtention de particules amorphes ou cristallisées. Elle permet de contrôler des paramètres clés tels que la morphologie, la taille et la structure cristalline des particules [83].

La formation d'un réseau solide d'oxydes à partir d'ions en solution reste complexe sur le plan thermodynamique et cinétique. Lorsqu'une phase homogène initiale est placée dans une situation d'instabilité thermodynamique : modification des paramètres chimiques (évaporation du solvant, ajout de réactifs, etc) et/ou de paramètres physiques (température, pression, ...), elle contient alors un soluté dont la concentration est bien supérieure à sa constante d'équilibre. De ce fait, il apparaît une sursaturation souvent très élevée des réactifs chimiques.

Cette phase va donc diminuer spontanément son enthalpie libre par création d'un système hétérogène, formé de germes (nucléi) individualisés en suspension dans une phase homogène : c'est **l'étape de germination**. Puis ce système va évoluer jusqu'à atteindre un équilibre entre les deux phases : c'est **l'étape de croissance** qui va aboutir à la formation de



particules primaires.

D'éventuels processus d'agglomération, de sédimentation, ou de mûrissement d'Ostwald des particules primaires peuvent survenir.

Nielsen a résumé les différentes étapes de la précipitation corrélées au degré de sursaturation (Figure 11).

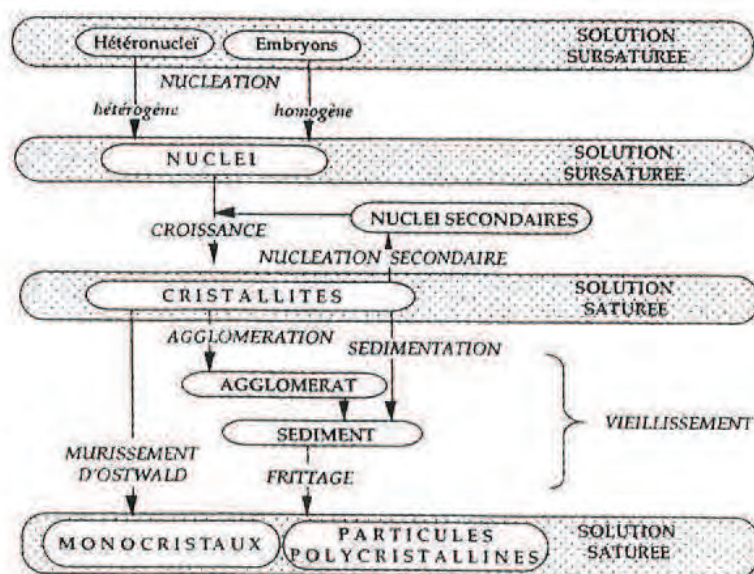


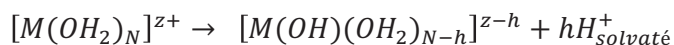
Figure 11 : Différents stades du phénomène de précipitation [84]

L'influence de chaque paramètre peut induire des modifications physico-chimiques profondes des particules précipitées. L'importance des paramètres cinétiques de nucléation et de croissance cristalline est à prendre en considération sur le contrôle de la taille et morphologie des particules [85] [86], même si ces phénomènes restent de manière générale mal connus.

### III.2.1 Relation d'acido-basicité et précipitation des cations en solution

Lors de la dissolution de sels métalliques en solution aqueuse (sulfates, nitrates, chlorures,...) le caractère solvant et dissociant de l'eau (moment dipolaire = 1,84 Debye, permittivité = 80) entraîne la formation de complexes cationiques hydratés. Ces complexes se comportent comme des acides et bases de Brønsted conduisant à la déprotonation des molécules d'eau de

coordination. De manière générale, on caractérise le degré de condensation par le taux d'hydroxylation, tel que  $h$  croît avec l'augmentation du pH.



Au sein du complexe, plus le cation métallique présente un pouvoir polarisant grand (charge formelle élevée et rayon ionique petit) plus la liaison O-H est affaiblie accentuant son caractère acide ou déprotonant. De plus ces cations hydroxylés sont instables et sensibles à la variation du pH. Le caractère nucléophile (base de Lewis) du ligand  $OH^-$  et le caractère électrophile du cation (acide de Lewis) peuvent entraîner la formation de différentes phases condensées : aquo, aquohydroxo, hydroxo ou oxo (Figure 12).

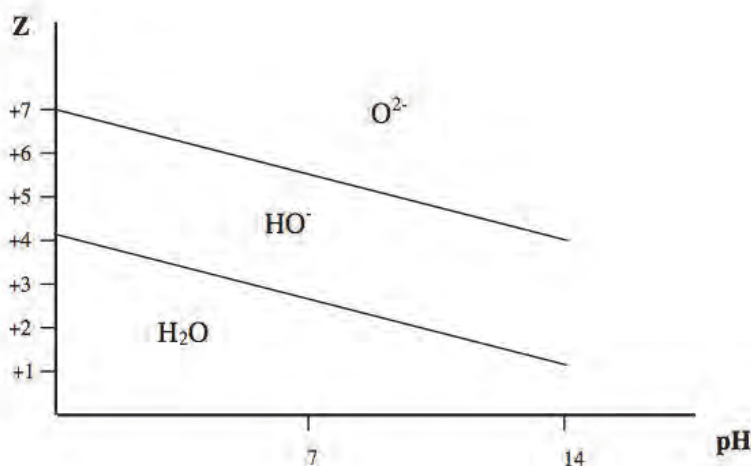
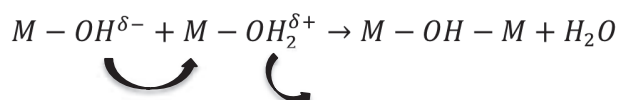


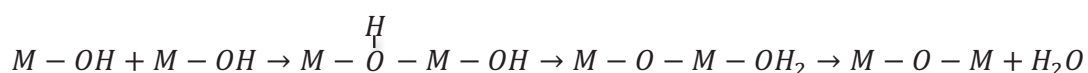
Figure 12 : Diagramme charge-pH indiquant la nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation [83]

Les complexes aquohydroxo vont subir des réactions de condensation appelées olation, caractérisées par des substitutions nucléophiles.

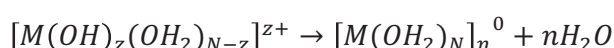
De ce fait, la coordinance du ligand hydroxo va augmenter, suivi de l'élimination d'eau.



Les complexes oxohydroxo, ne contiennent pas dans leur coordinance de molécule d'eau. De ce fait c'est le ligand hydroxo ( $OH$ ) qui, par transfert de proton, va générer une molécule d'eau éliminable par la suite.



Le degré de condensation dépend essentiellement du taux d'hydroxylation du cation. S'il reste des complexes électriquement chargés, la condensation est toujours limitée et forme des polycations. L'apparition de précurseur de charge nulle est indispensable à la formation de phase condensée et constitue l'étape préliminaire de la précipitation.



### III.2.2 Germination (ou nucléation) [85, 86, 87]

La germination (ou la nucléation) représente la première étape de la condensation (olation ou oxolation) de précurseurs au sein de la solution. Les aspects thermodynamiques et cinétiques sont à prendre en compte lors de la formation de condensats. Après la génération de plusieurs précurseurs de charge nulle, la formation des germes peut se produire de deux manières différentes :

-Soit les germes prennent naissance en un point quelconque de la phase homogène : on parle de **germination homogène**.

-Soit au contraire, leur formation survient à l'interface d'un système biphasique présent dans le milieu réactionnel (impuretés, particules, etc) : on parle de **germination hétérogène**.

- La germination homogène

Dans une solution, l'agitation thermique provoque de nombreux chocs entre les molécules de soluté issues des précurseurs et les molécules de solvant. Cette agitation moléculaire est alors responsable de fluctuations de concentration au sein de la solution. Ces fluctuations se traduisent par la formation et la disparition continuelles de chaînes de précurseur (embryons) dont le nombre et la taille dépendent de la température et de la concentration du milieu réactionnel. La formation de ces embryons est accompagnée d'une variation d'enthalpie libre.

-Aspect thermodynamique :

La description des phénomènes thermodynamiques de la germination de particules en solution est réalisée à partir du modèle de Gibbs utilisé initialement pour le système liquide-gaz où le terme entropique n'est pas pris en considération.

Lors de cette étape, l'enthalpie libre du système  $\Delta G$  est composée de deux valeurs antagonistes, constituées d'une composante volumique  $\Delta G_v$  et d'une composante surfacique  $\Delta G_s$  (Figure 13). Le premier terme correspond à la différence de potentiel chimique du monomère en phase solide et en phase liquide. Il constitue le passage de molécules de la phase liquide à la phase solide de manière :  $\Delta G_v < 0$ . Chacun des embryons créés contribue à une diminution d'enthalpie du système proportionnelle à son volume, ceci est lié à une diminution de la mobilité des molécules. La deuxième contribution correspond à la création d'une surface  $\Delta G_s$  dont le rapport surface /volume est si grand que l'enthalpie libre de création de surface est positive,  $\Delta G_s > 0$  résultant de la création d'une interface solide-liquide.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{v} \Delta G_{sol} + 4\pi r^2 \sigma \quad \text{Equation 1}$$

$r$  : rayon de l'embryon,

$\sigma$  : tension superficielle,

$v$  : volume d'un nucléi,

$\Delta G_{sol}$  variation d'enthalpie libre spécifique associée au passage du monomère de la solution à la phase solide  $\Delta \mu_{sol} = \mu_{solide} - \mu_{liquide}$

$\mu_{solide}$  : potentiel chimique du monomère en phase solide,

$\mu_{liquide}$  : potentiel chimique du monomère en phase liquide.

Le germe ne sera constitué, et ne pourra croître spontanément que lorsque les embryons (chaines de précurseurs) atteignent puis dépassent une certaine barrière énergétique, appelée enthalpie libre critique  $\Delta G^*$ .

Si on suppose que l'embryon est sphérique de rayon  $r$ , c'est pour  $d(\Delta G)/dr=0$  qu'il atteindra une taille critique  $r^*$  au delà de laquelle sa croissance sera favorisée :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 v^2}{\Delta \mu_{sol}^2} \quad \text{et} \quad r^* = \frac{-2\sigma v}{\Delta \mu_{sol}} \quad \text{Equation 2 et 3}$$

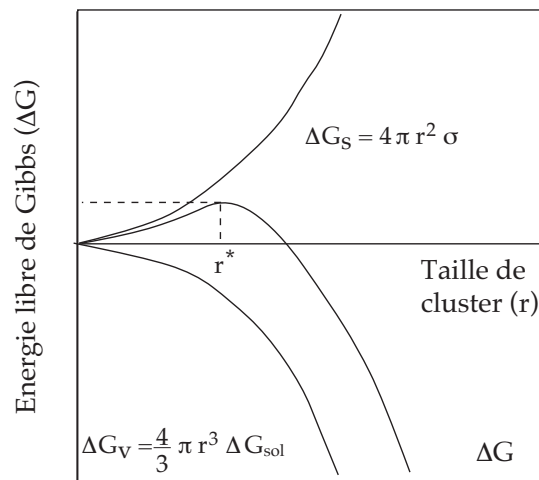


Figure 13: Variation de l'enthalpie libre  $\Delta G$  accompagnant la formation d'un germe

La variation du potentiel chimique peut s'exprimer en fonction de la sursaturation :

$$\Delta\mu_{sol} = -kT \ln\left(\frac{K_i}{K_s}\right) = -KT \ln(S) \quad \text{Equation 4}$$

$K$  : représente la constante de Boltzman,

$T$  : représente la température absolue

$K_i/K_s$  = produit ionique/ produit de solubilité des espèces en solutions

*On peut noter que  $\Delta G^*$  et  $r^*$  sont inversement proportionnels à la sursaturation. De ce fait, plus la sursaturation sera importante plus  $\Delta G^*$  et  $r^*$  seront faibles et donc plus le nombre de germes formés sera grand et leur taille petite. La taille critique diminue lorsque la sursaturation augmente.*

#### -Aspect cinétique :

D'un point de vue cinétique, la vitesse de formation  $V_g$  de germes stables (encore appelée  $J$ , taux de nucléation) à partir de  $n^*$  germes critiques peut s'exprimer comme suit :

$$V_g = n^* s^* v \quad \text{Equation 5}$$

$n^*$  étant le nombre de germes critiques par unité de volume de solution

$s^*$  la surface d'un germe critique de rayon  $r^*$  que l'on considère sphérique

$v$  est la vitesse moyenne de fixation, par unité de surface, des entités dissoutes sur le germe critique.

En remplaçant  $\Delta G^*$  et  $r^*$  par leurs expressions (Figure 14),  $V_g$  devient :

$$V_g = 16\pi n v v^2 \frac{\sigma^2}{k^2 T^2 \ln S^2} \exp\left(-\frac{16\pi v^2}{3} \frac{\sigma^3}{k^3 T^3 \ln S^2}\right) \quad \text{Equation 6}$$

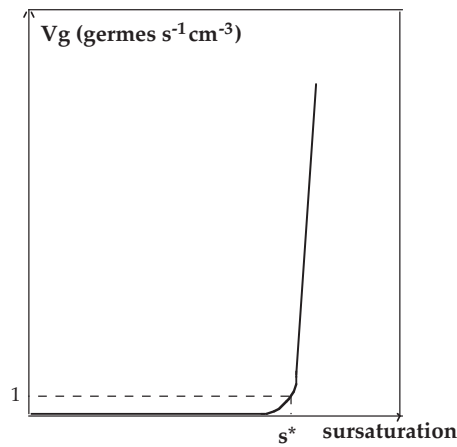


Figure 14 : Evolution de la vitesse de germination en fonction de la sursaturation

La sursaturation va donc être le facteur influençant de façon déterminante la vitesse de germination. Si, pour de faibles sursaturations,  $V_g$  est négligeable, pour  $S > S^*$  dite sursaturation critique (avec  $S^*=1$ ),  $V_g$  va croître de manière extrêmement rapide avec  $S$ .

- la germination hétérogène [86, 88, 89]

La germination hétérogène apparaît plus fréquemment que la germination homogène. Dans ce cas, les embryons prennent naissance sur des sites privilégiés (défauts superficiels de nature chimique ou cristallographique) existant sur des phases ou des impuretés solides présentes dans le milieu réactionnel. Ce type de germination nécessite des énergies d'activation moins importantes que dans la germination homogène. Elle s'observe donc pour des degrés de sursaturation de la solution bien inférieurs à ceux requis pour une germination homogène (Figure 15).

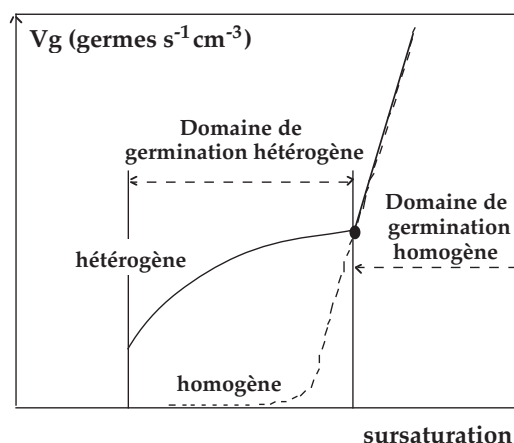


Figure 15 : Vitesse de germination en fonction de la sursaturation

### III.2.3 Croissance cristalline

La croissance des germes succède à la nucléation par accroche « d'unités de croissance », notés : U.C (ions, molécules, complexes, précurseurs, etc) sur la surface du cristal et continue tant que la solution est sursaturée. L'acheminement des U.C vers la surface du cristal est assuré par le solvant. Il s'ensuit la succession de différents phénomènes tels:

- l'adsorption des U.C à l'interface cristal/solution
- la diffusion des U.C à la surface des cristaux vers un site particulier
- l'incorporation au réseau, par le biais de mécanismes de désolvatation ou de germination éventuelle [85].

On retrouve les mêmes types de réaction de condensation (olation, oxolation) qui se produisent lors de cette étape.

D'un point thermodynamique, la géométrie du cristal est intimement liée à l'énergie de surface de ces faces. Ce sont les faces possédant la plus faible tension interfaciale qui seront les plus développées.

L'aspect cinétique joue un rôle majeur sur la forme de la croissance cristalline. En effet, les unités de croissance peuvent constamment être adsorbées, désorbées ou diffusées à la surface d'une face. Leur incorporation ainsi que leur mobilité sur les différents types de faces du cristal dépend fortement des forces de liaison qu'elles peuvent engager avec la surface. Ce sont les faces dont la cinétique de croissance est la plus lente qui vont gouverner la forme de

la croissance cristalline. Différents processus de croissance peuvent alors intervenir, selon le phénomène cinétiquement limitant :

-*la croissance limitée par l'intégration de surface* : la nature de cette croissance (croissance en spirale ou croissance par germination bidimensionnelle) dépend de la topologie de la surface cristalline et de la présence d'imperfections dans les cristaux.

-*la croissance limitée par le transport* : la vitesse de croissance est alors régie par la vitesse d'arrivée des réactifs à la surface des germes.

-*la croissance liée à la présence d'impuretés* : l'adsorption d'impuretés (forte lors de l'utilisation de tensions actifs ou de complexants type ions sulfates) peut limiter l'adsorption des UC à la surface du cristal et ainsi modifier la croissance cristalline des particules.

#### III.2.4 Germination secondaire [90]

La germination secondaire est associée à l'étape de croissance. Lors de cette étape, des nuclei peuvent être arrachés au cristal par des phénomènes liés au mouvement du fluide (cisaillement dû à l'agitation, collisions entre particules). Ils sont alors redispersés en solution par convection et se comportent comme des germes hétérogènes autour desquels des phénomènes de germination peuvent s'initier.

Ce phénomène n'est pas une "nucléation" mais plutôt une croissance cristalline ancillaire.

#### III.2.5 Agrégation

Les phénomènes d'agrégation sont associés à l'union de particules individuelles engendrant la formation de particules plus grosses. On distingue *l'agglomération* de la *coagulation*. *L'agglomération* correspond au rassemblement de particules primaires en particules secondaires plus ou moins solides à la suite de la création de liaisons cristallines mais aussi parfois par des liaisons physiques. *La coagulation* qui est un cas particulier de l'agglomération survient uniquement pour de très petites particules et met en jeu des forces physiques.

L'agrégation de particules primaires peut se faire de manière aléatoire ou orientée. Lorsque des particules primaires sont en alignement cristallographique les unes par rapport aux autres, un agrégat orienté peut être créé. L'élimination des molécules de solvants et d'espèces adsorbés à l'interface des particules primaires qui ont coalescé permet la formation d'un nouvel édifice [91]. Penn et al. [92], ont étudié les mécanismes d'auto-assemblage de



nanoparticules en solution pour des espèces oxydes ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et oxyhydroxydes ( $\text{FeOOH}$  et  $\text{CoOOH}$ ). Ils ont notamment mis en évidence la cristallisation de  $\text{CoOOH}$  sous forme de nanoplaquettes par assemblages de plus petites cristallites plus ou moins orientées les unes par rapport aux autres.

Li et al. [93], ont observé le même phénomène d'agrégation orienté dans le cas de l'oxyde de  $\text{ZnO}$ , dont les particules primaires s'orientent les unes par aux autres de manière plus ou moins régulière pour former un édifice en forme de microchaînes.

### III.2.6 Mûrissement d'Ostwald [94]

A l'issue des étapes de nucléation et de croissance, les particules générées ont subi l'influence majoritaire des paramètres cinétiques des phénomènes de précipitation. Leur état thermodynamique est métastable, ce qui peut induire une modification physico-chimique des particules au cours du temps.

Le mûrissement d'Ostwald traduit l'évolution d'un système de particules vers un état d'équilibre thermodynamiquement plus stable par dissolution et recristallisation de matière. Il résulte de la tendance à la minimalisation de l'enthalpie libre superficielle se traduisant par un changement de taille et parfois de forme des particules.

A partir des paramètres de solubilité et de taille des particules, l'équation de Gibbs-Thomson montre l'évolution du système constitué de deux particules (Equation 7):

$$\Delta G = -k T \text{Ln}\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = 2 \sigma v \left(\frac{r_1 - r_2}{r_2 r_1}\right) \quad \text{Equation 7}$$

Pour deux molécules de soluté supposées sphériques, de solubilité  $C_1$  et  $C_2$  et de rayon  $r_1$  et  $r_2$ , avec  $r_2 > r_1$ , l'expression de l'enthalpie libre présente une valeur négative pour  $r_2 > r_1$  et  $C_1 > C_2$ .

Ce processus conduit à l'augmentation de la taille moyenne des particules avec dissolution des plus petites puis recristallisation sur les plus grosses. Le transfert de masse est véhiculé par le solvant. Ce processus survient rapidement et n'est observé que pour les cristaux de petite taille.

### III.2.7 Influence des paramètres chimiques de la précipitation

- Influence de la sursaturation

Au cours de la précipitation, le degré de sursaturation évolue en permanence vers sa valeur d'équilibre :  $S=1$ . Il s'ensuit que la vitesse de germination  $V_g$  et la vitesse de croissance  $V_c$  évoluent constamment et plusieurs mécanismes de croissance pourront se succéder au cours d'une même précipitation.

La Figure 16 présentée par Marcilly [86] met en évidence les domaines de formations des petits et gros cristaux en fonction du degré de sursaturation.

*Pour des fortes sursaturations  $V_g \gg V_c$  la formation de nombreux nucléi est favorisée ce qui conduit à la formation de particules de petites dimensions. Au contraire, pour des faibles sursaturations  $V_c \gg V_g$ , peu de nucléi se forment et des particules de grandes dimensions sont obtenues.*

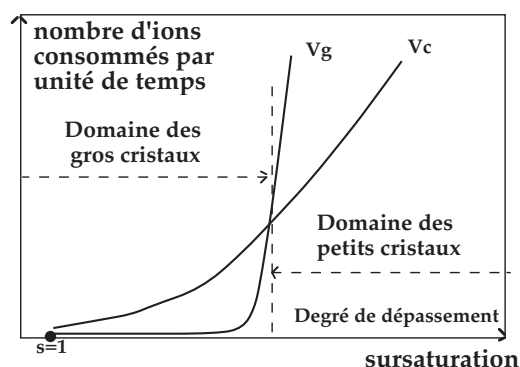


Figure 16 : Domaine de sursaturation correspondant à la formation de petits et de gros cristaux

- Influence de la nature du solvant

Chaque solvant est caractérisé par des propriétés physiques liées à la structure des molécules qui le composent:

- la constante diélectrique
- le moment dipolaire
- la constante d'acidité

Suivant son encombrement ou sa polarité, la nature du solvant peut modifier le mécanisme de nucléation [89]. Son aptitude à créer des liaisons hydrogènes (liée à sa constante d'acidité) peut influencer la morphologie du précipité final. La constante diélectrique  $\epsilon_r$  du milieu repose sur le nombre de dipôles du solvant, elle influence la solubilité du soluté, le degré de sursaturation  $S$  du milieu réactionnel ainsi que l'énergie interfaciale soluté/solvant.

Une variation de la constante diélectrique d'une solution entraîne la modification des forces d'attraction entre deux ions de signes opposés, selon la loi de Coulomb:

$$f = \frac{q_{anion}q_{cation}}{4\pi\epsilon r^2} \quad \text{Equation 8}$$

$f$ : représente la force d'attraction (C.V/m)

$\epsilon$ : la permittivité du milieu avec  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$  la constante diélectrique du milieu (ou permittivité relative) et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

$q$ : charge de l'ion

Charlot [95] a comparé la solubilité d'un même sel dans deux solvants de constantes diélectriques  $\epsilon_{r1}$  et  $\epsilon_{r2}$ :

$$\log \frac{\text{solubilité } 1}{\text{solubilité } 2} = 3 \log \frac{\epsilon_{r1}}{\epsilon_{r2}} \quad \text{Equation 9}$$

*Ainsi, une diminution de la constante diélectrique du milieu entraîne une diminution de la solubilité du soluté créé ce qui provoque une augmentation de la sursaturation.*

*Le changement de solvant agit particulièrement sur l'étape de germination qui est régie par les deux paramètres que sont le degré de sursaturation et l'énergie interfaciale.*

- Influence de la température

L'élévation de température entraîne l'augmentation de la solubilité des espèces en solution ce qui se traduit par une diminution de la sursaturation dans le milieu réactionnel.

L'évolution opposée de ces deux facteurs intervient directement sur la vitesse de germination et sur le rapport « vitesse de croissance / vitesse de germination », la température intervenant dans l'expression des deux vitesses par le biais de la sursaturation.

Mullin et Osman ont observé une augmentation de la cinétique de germination de cristaux de sulfate d'ammonium nickel avec l'élévation de la température [96], tandis que l'effet inverse a été observé pour la précipitation d'oxalates de fer [97].

*Il paraît difficile de prévoir les tendances que prendront ces expressions cinétiques lors de la variation de température.*

- Influence de l'agitation

L'agitation permet d'accroître le transfert de matière en solution, augmentant ainsi la probabilité de contact entre précurseurs, d'où la production d'un plus grand nombre de nuclei stables. Cependant, au-dessus d'une vitesse limite, les forces de cisaillement empêchent les clusters de coalescer et entraînent de nombreux chocs entre particules abîmant leurs morphologies finales pouvant entraîner l'apparition d'une germination secondaire.

#### **IV. Stabilisation des particules d'oxydes en milieu aqueux**

La stabilisation des particules d'oxydes est étroitement liée à la charge de surface qu'elles acquièrent en solution. Cette charge de surface peut provenir à la fois de l'ionisation de groupements chimiques à la surface des particules ou de l'adsorption sélective des ions présents dans le milieu réactionnel.

Comme pour les ions en solution, la polarité et l'ionisation des groupes hydroxylés de surface entraînent la formation d'une couche de solvation autour des particules. Il apparaît ainsi une double couche ionique.

*De l'importance des ces deux phénomènes charges de surface et couche de solvation, va dépendre le comportement des particules en solution.*

##### **IV.1 Surface des particules**

La coordinance des atomes présents à la surface des particules est plus faible que celle des atomes situés au cœur. Pour minimiser leur énergie de surface, une couche de groupements hydroxyles va se former à la surface des particules au contact de l'eau conférant à l'interface oxyde-solution des propriétés acido-basiques [98]. Son ionisation par adsorption ou désorption de protons va générer une charge superficielle dont le signe et la valeur dépendent du pH de la solution [83]. Dans le cas des oxydes, ces ions responsables de la charge de

surface sont les ions  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ) et  $OH^-$ .



La charge de surface dépend de l'acidité de la solution et de la force ionique. Seuls les protons sont réellement chimisorbés pour créer des ligands  $OH$  et  $OH_2^+$ , tandis que les ions hydroxyles déprotonent des ligands de surface et forment l'eau. Ces ions sont responsables de la charge de surface des particules, donc du potentiel électrostatique exercé par cette charge. Ils sont appelés ions déterminant le potentiel (IDP).

Une caractéristique importante de la surface des oxydes est le pH pour lequel les particules ne présentent aucune charge de surface, appelé le point de charge nulle (PCN), ainsi que le point où les charges de signes opposés se compensent exactement appelé le point isoélectrique (PIE). Le PIE est le plus reporté dans la littérature.

Pour un  $pH > PCN$  et  $pH > PIE$ , les particules sont chargées négativement tandis que pour  $pH < PCN$  et  $pH < PIE$ , elles sont chargées positivement.

De la détermination de ces points caractéristiques peuvent découler différentes propriétés physico-chimiques des particules en solution. Georges A. Parks a analysé la dépendance entre la valeur du point isoélectrique de différents oxydes et hydroxydes en fonction des propriétés du cation: le pouvoir polarisant du cation et le taux d'hydratation [99].

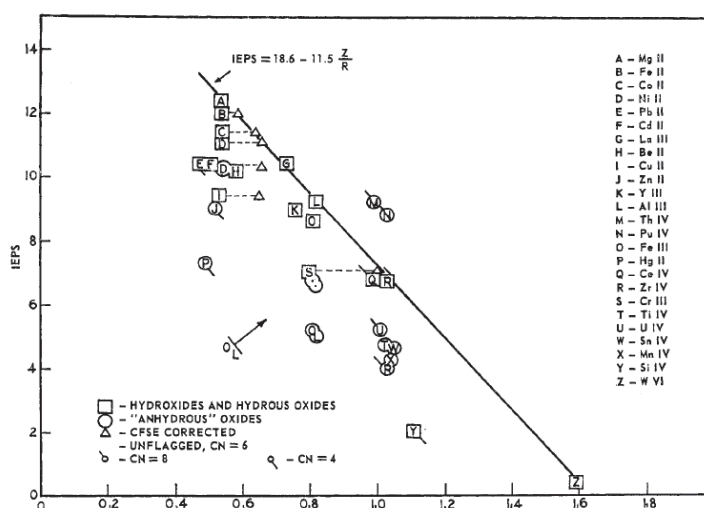


Figure 17 : Relation entre le PIE de différents solides en fonction de leur pouvoir polarisant ( $Z/R$ ) [99]

## IV.2 Couche de solvation

Le caractère polaire et ionisant des groupements de surface induit la formation d'une couche d'hydratation plus ou moins structurée autour de la particule selon la distance surface oxyde/solution.

Plusieurs représentations permettent d'expliquer l'organisation des ions de la solution près d'une surface chargée. Par ordre de complexité, les modèles de Helmholtz puis celui de Stern [100] et enfin celui de Gouy et Chapman ont permis d'élaborer un modèle simple des phénomènes mis en jeu à l'interface oxyde-solution.

Ce modèle décrit la constitution de la double couche ionique, caractérisée par :

- une couche fixe structurée et liée au solide qui se déplace avec la particule au sein de la solution (couche fixe appelée couche de Stern);
- une couche diffuse et mobile où le degré de structuration de l'eau est moindre (couche diffuse appelée couche de Gouy Chapman).

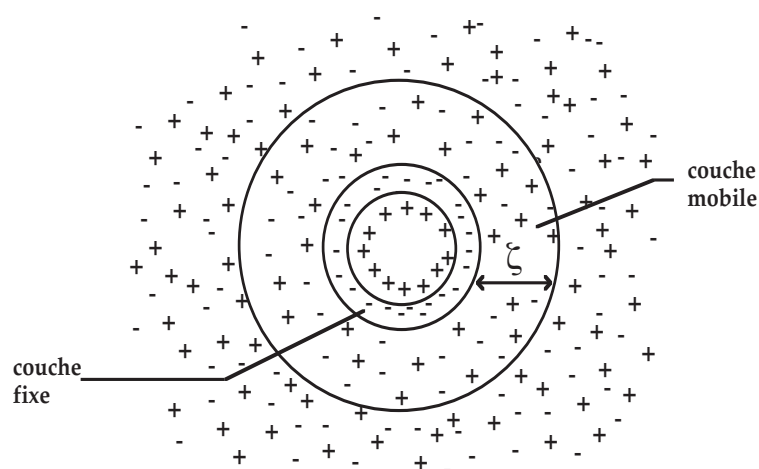


Figure 18: Répartition ionique de la double couche électronique

Dans la couche de Stern, l'effet structurant de la couche d'hydratation est assuré par la présence d'un réseau de liaisons hydrogènes, permettant aussi la diffusion rapide des protons et des ions hydroxyles vers la surface de l'oxyde [83]. Certains ions vont y être spécifiquement absorbés par attraction forte de la surface limitant leur mobilité et provoquant une compensation d'une partie des charges de surface [100].

Suivant les propriétés physico-chimiques du milieu, cette couche fixe est constituée en majorité d'anions dans le cas d'une charge superficielle positive de la particule, ou de cations dans le cas d'une charge superficielle négative de la particule (Figure 18).

La couche diffuse est constituée elle, d'ions solvatés mobiles distribués sous l'action d'interactions électrostatiques et de l'agitation thermique [101]. On définit de manière générale l'épaisseur de la couche diffuse par approximation de la longueur de Debye ( $\kappa^{-1}$ ). Elle représente la longueur pour laquelle les ions présents en solution écrantent le champ électrique généré par la surface chargée des particules. Elle dépend principalement de la valence et des concentrations des ions de l'électrolyte.

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 N_a}{\epsilon k_b T} \sum_i \eta_i z_i^2} \quad \text{Equation 10}$$

$e$  : la charge électronique élémentaire

$N_a$  : le nombre d'avogadro

$\epsilon$  la constante diélectrique du solvant,

$k_b$  : la constante de Boltzmann

$T$ : la température,

$\sum n_i z_i^2$  correspond à la force ionique de la solution,  $n_i$  étant la densité volumique de charges, et  $z_i$  leur valence.

On associe de manière schématique les équipotentiels à des plans situés à une certaine distance de la surface des particules de densité de charge  $\sigma$  (Figure 19). Ainsi la surface chargée de l'oxyde est souvent assimilée à un plan de densité de charge  $\sigma_0$  et de potentiel électrique  $\psi_0$ . Quand la particule se déplace les ions de la couche de Stern restent fixes sur la surface et se déplacent avec les particules tandis que les ions de la couche diffuse ne sont pas entraînés.

On lui associe une densité de charge  $\sigma_d$  et un potentiel  $\psi_d$  appelé au potentiel zêta ( $\zeta$ ) des particules.

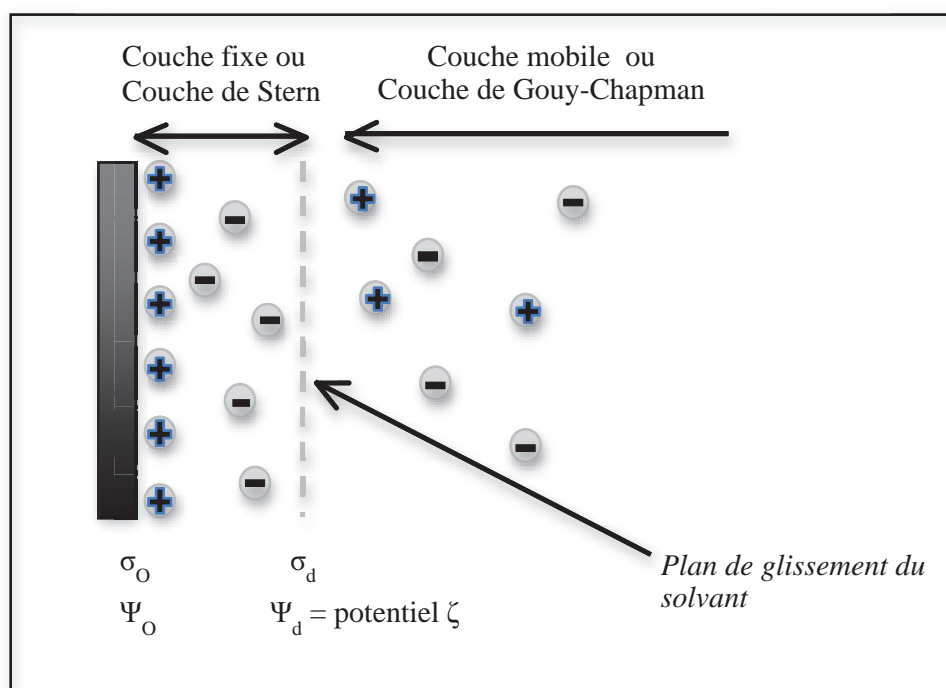


Figure 19 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution aqueuse dans le cadre du modèle de la double couche

C'est ce potentiel zêta qui conditionne les interactions entre les particules et ainsi le comportement des suspensions. De manière générale, on utilise ce potentiel pour caractériser la stabilité d'une suspension. Elle est d'autant plus grande que la valeur absolue du potentiel zêta est grande.

#### IV.3 Théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek)

Les particules en suspension sont soumises au mouvement brownien qui rend inévitable leur rencontre. Différents phénomènes peuvent alors survenir tels que l'agrégation, la coagulation, ou la floculation.

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) permet de rendre compte de ces phénomènes. Elle établit le bilan des différentes forces agissant sur les particules [102, 103]. Elle décrit l'évolution du potentiel d'interaction pour un système physico-chimique



donné (pH, force ionique, etc....) entre deux particules colloïdales en fonction de leur distance. Elle utilise les hypothèses suivantes : les charges sont portées par la couche d'ions et l'ensemble des particules sont chargées de la même façon.

On distingue deux types de forces :

Les **forces de Van Der Waals** de nature attractive résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire à laquelle est associé un potentiel d'attraction ( $V_A$ ). Son expression dépend principalement de la distance interparticulaire.

Soit deux particules éloignées d'une distance  $D$  par rapport à leur surface, et  $R$  la distance centre à centre des particules. Dans l'hypothèse où les particules soient sphériques et de rayon  $r$ , l'expression du potentiel d'attraction lié à la constante d'Hamaker donne une estimation des forces attractives:

$$V_a = -\frac{A}{6} \left( \frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{R^2} + \ln \left( \frac{R^2 - 4r^2}{R^2} \right) \right) \quad \text{Equation 11}$$

$R=D+2r$  et  $A$ , la constante effective de Hamaker.

Les **forces électrostatiques** de nature répulsives sont générées par interactions électrostatiques entre les couches diffuses des particules [104] provenant entre autres de l'ionisation des groupements de surface. On leur associe un potentiel de répulsion ( $V_R$ ) dépendant principalement de la constante diélectrique du solvant ( $\epsilon$ ), de la longueur de Debye ( $\kappa^{-1}$ ) et du potentiel au niveau de la couche de Stern ( $\psi_d$ ), le potentiel zêta.

$$V_R = 2\pi\epsilon\psi_d^2 \ln[1 + \exp(-\kappa D)] \quad \text{Equation 12}$$

L'énergie potentielle totale, (nommée  $V_T$ ) est la somme de l'énergie potentielle d'attraction (nommée  $V_A$ ) de l'énergie potentielle de répulsion (nommée  $V_R$ ) de l'énergie de potentiel stérique liée au solvant ( $V_s$ ) tel que :

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad \text{Equation 13}$$

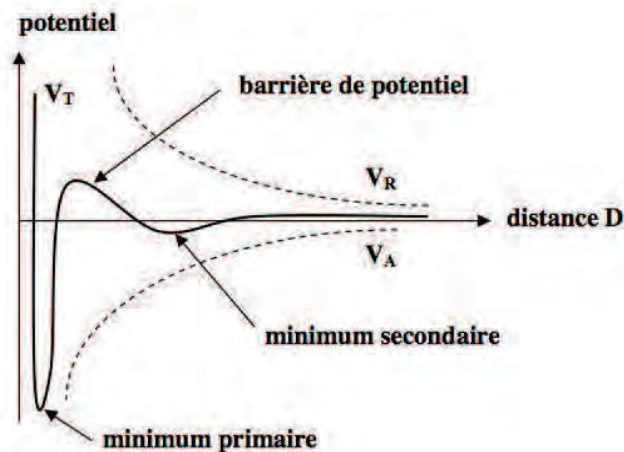


Figure 20 : Variation de l'énergie d'interactions en fonction de la distance entre deux particules.

Pour des suspensions composées uniquement de particules homogènes l'allure de la courbe DLVO (Figure 20) est souvent suffisante pour décrire la stabilité du système. De manière générale la composante  $V_S$  est considérée comme négligeable.

Dans le cas où la collision entre particules génère une énergie cinétique supérieure à la barrière de potentiel, les particules peuvent alors entrer en contact permanent les unes avec les autres résultant en une agrégation rapide en résulte [105].

Les paramètres physico-chimiques de la suspension peuvent modifier le comportement des suspensions. Ainsi, l'addition d'un électrolyte peut modifier les interactions entre particules, et la valeur et le signe du potentiel zêta.

Parmi les différents phénomènes pouvant intervenir sur la stabilité des particules en suspension, on distingue:

- l'augmentation de la force ionique de la solution qui se traduit par la diminution de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  (Equation 10). La compression de la double couche (diminution de l'épaisseur) entraîne l'abaissement de  $V_R$ , augmentant l'importance des forces d'attractions.
- la variation de la constante diélectrique du milieu. Quand la constante diélectrique baisse,  $V_R$  diminue.

- l'augmentation de la charge de surface et du potentiel zêta qui entraîne une augmentation de  $V_R$  sans modifier  $V_A$ .

L'adsorption de molécules peut aussi modifier sensiblement le comportement et la stabilité des particules en solution. En effet l'adsorption de polymère, ionique ou non ionique, modifie le volume de la double couche ainsi que la valeur du potentiel zêta.

## **V. Applications de $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ( $0 \leq x \leq 3$ ) et de $Cu_2O$ liées à leurs propriétés d'absorption solaire**

Les oxydes semi-conducteurs à faibles *gap*, simples à manipuler, sont très recherchés pour leurs propriétés optoélectroniques qui permettent une utilisation dans diverses applications basées sur la conversion de l'énergie solaire. En effet, une fois exposés à la lumière, ces matériaux peuvent générer des porteurs (électrons - trous) qui seront utilisés dans des réactions chimiques (photochimie) ou dans des réactions physiques (photovoltaïque).

### **V.1 Applications photochimiques**

La photochimie utilise l'énergie lumineuse pour réaliser des réactions d'oxydo-réduction à l'interface semi-conducteur/liquide. On distingue les phénomènes photochimiques suivant le type d'application recherché : la dépollution de contaminants (photocatalyse) et la génération de combustible ( $H_2$ ).

#### **V.1.1 Dépollution par photocatalyse**

Les photocatalyseurs à base d'oxydes utilisent les porteurs générés après absorption de lumière pour former des molécules très réactives (la plupart du temps des radicaux libres) qui vont dégrader les contaminants (Figure 21).

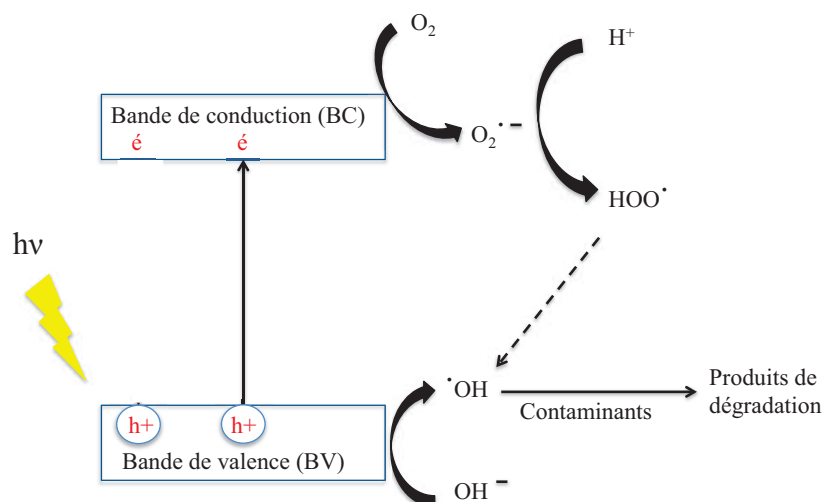


Figure 21: Schéma des réactions intervenant via la photocatalyse pour produire des radicaux  $\cdot OH$  qui vont réagir avec les contaminants.

Les oxydes de type spinelle à faibles *gap* ( $<3$  eV) sont utilisés pour diverses applications photocatalytiques comprenant l'élimination des contaminants de l'eau et de l'air, le contrôle des odeurs, etc. [106] [107]. En effet, ces oxydes à faibles *gap* possèdent également une activité accrue due aux sites catalytiques disponibles liés à leurs structures cristallines. Parmi eux, les ferrites (spinelles constituées en majorité de fer) possèdent des propriétés photocatalytiques importantes pour de nombreux procédés industriels [108], notamment la déshydrogénation oxydante des hydrocarbures [109], la décomposition des alcools et du peroxyde d'hydrogène [110], l'oxydation des composés organiques volatils tels que le CO [111] et le méthane [112], l'hydroxylation du phénol [113], ou encore les réactions d'alkylation [114].

D'autres oxydes de type spinelle, comme le  $ZnCo_2O_4$ , sont utilisés pour la dégradation du colorant de bleu de méthylène sous lumière visible [107]. Le  $Cu_2O$  présente également des propriétés pour la photo-dégradation de composés organiques en solution. Il est notamment utilisé pour la dégradation de solutions de colorant bleu de méthylène [115] et d'orange de méthyle, sous lumière visible [116] [117].

#### V.1.2 Génération de combustible ( $H_2$ )

Les systèmes permettant la génération d'hydrogène utilisent la plupart du temps l'oxyde  $TiO_2$  comme matériau actif [118]. Cependant,  $TiO_2$  présente un large *gap*, ce qui implique qu'une fraction significative de la lumière visible n'est pas utilisée pour la formation d'hydrogène. L'utilisation de semi-conducteurs, à faibles *gap*, pour des réactions photochimiques générant

de l'hydrogène, reste un challenge. Pour qu'un oxyde semi-conducteur marche idéalement pour la photogénération de  $H_2$ , la différence de potentiel rédox ( $E^0(O_2/H_2O) - E^0(H_2O/H_2)$ ) doit être incluse dans l'intervalle de la bande de conduction et de la bande de valence de l'oxyde.

Les oxydes de type spinelle présentant un faible écart de bandes (1,7-2,2 eV), une faible résistivité, une bonne résistance à la corrosion et un alignement correct des bandes vis à vis des potentiels redox de l'eau, peuvent être potentiellement utilisés comme matériaux actifs dans des cellules de photosynthèse.

Dans la littérature, quelques auteurs mentionnent l'utilisation d'oxydes de type spinelle pour la production photo-assistée de l'hydrogène. Parmi eux, Boumaza et al [120] et Saadi et al [119] ont utilisé respectivement  $ZnCr_2O_4$  et  $AMn_2O_4$  (avec  $A = Cu$  et  $Zn$ ) pour cette production.

## V.2 Applications photovoltaïques

De nos jours, la filière photovoltaïque industrielle la plus développée est celle du silicium (amorphe, poly ou mono-cristallin). La nature indirecte du *gap* du silicium induit des pertes calorifiques importantes lors de la conversion photoélectrique. Des épaisseurs de couches supérieures à 100  $\mu m$  sont alors nécessaires pour obtenir des rendements de cellules suffisants. Dans la perspective de réduire les épaisseurs du matériau actif, d'autres filières industrielles se sont développées à plus ou moins grande échelle basées sur les matériaux  $CuInSe_2$ ,  $CdTe$  et  $GaAs$  et à *gap* directs. Ces cellules sous formes de couches minces présentent des rapports rendement/coût intéressants. Néanmoins, des problèmes de toxicité liés à l'utilisation d'éléments comme le sélénium, le cadmium, l'arsenic et/ou de coût limitent leur utilisation à large échelle.

Une nouvelle filière de cellules solaires, en couches minces, entièrement constituées d'oxydes semi-conducteurs a émergé il y a quelques années. L'attractivité de cette nouvelle filière vient de la nature et des propriétés intrinsèques des oxydes : stabilité chimique, faible toxicité, éléments abondants naturellement constituant les oxydes. De manière générale, la plupart des oxydes semi-conducteurs utilisés dans les systèmes photovoltaïques sont principalement des oxydes transparents conducteurs de type n. Parmi les plus répandus l'AZO :  $ZnO$  dopé par de l'aluminium, l'ITO :  $SnO_2$  dopé à l'indium et le FTO :  $SnO_2$  dopé au fluor [121, 122].

Certains oxydes absorbants de lumière de type p présentent aussi des caractéristiques intéressantes pour ce type d'application mais restent marginaux en raison principalement de leurs conductivités limitées. Parmi les oxydes absorbants de lumière, le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est le plus étudié. L'association de  $\text{Cu}_2\text{O}$  avec un oxyde transparent conducteur de type n permet la création de cellules photovoltaïques sous forme d'hétérojonctions p-n « tout oxyde » [123-125].

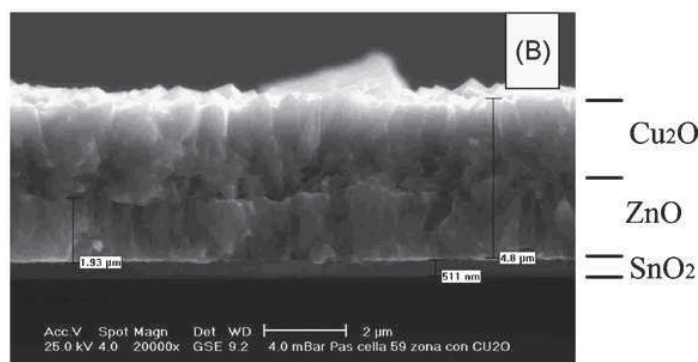


Figure 22: Cliché de MEB; vue en coupe transversale d'une cellule photovoltaïque tout oxyde sous forme d'une hétérojonction  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$  [123]

Un rendement maximal de 2% a été obtenu à partir d'une hétérojonction  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ /ITO [125]; les films de  $\text{ZnO}$  puis d'ITO ont été déposés par *sputtering* sur un revêtement de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenu après oxydation par traitement thermique d'un substrat de cuivre. D'autres systèmes basés sur le principe de jonctions de Schottky entre le  $\text{Cu}_2\text{O}$  et le  $\text{Cu}$  ont permis l'élaboration de cellules solaires [126]. En 2012, Ruhle et al [126], ont élaboré une cellule photovoltaïque « tout oxyde » à jonction p-n avec comme oxyde semi-conducteur de type p absorbant de lumière le  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Un rendement inférieur à 1% a été observé lors son association avec  $\text{TiO}_2$  (semi-conducteur transparent de lumière de type n).

A noter également que des matériaux à structure pérovskite, tels que  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  et PLZT sont aussi utilisés pour réaliser des cellules solaires. Leurs caractéristiques intrinsèques de matériaux ferroélectriques permettent la séparation des charges sans la nécessité de jonction p-n [126].

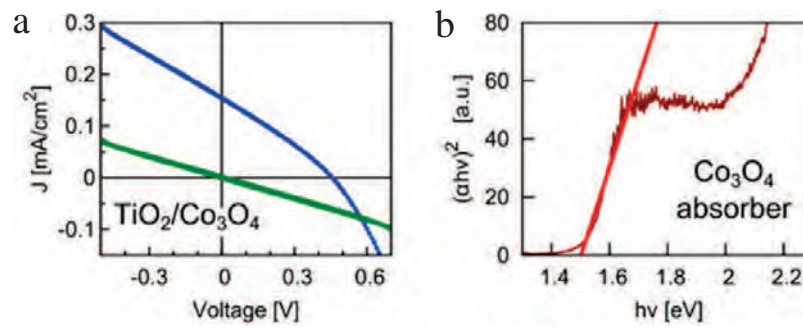


Figure 23: Caractérisations  $I(V)$  d'une cellule photovoltaïque « tout oxyde » à hétérojonction ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ ) dans le noir (en vert) et sous illumination (en bleu) (a); gap de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déterminé par l'intersection de l'extrapolation linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ ) (b) [126]

**Références bibliographiques**

- [1] W.H. Bragg, The structure of the single group of crystal, *Nature*, **1915**, Vol. 30, 305-315.
- [2] H.S.C. O'Neill, A. Navrotsky, Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution, *American Mineralogist*, Vol. 68, **1983**, 181-191.
- [3] D. Barreca, C. M. Dipartimento, Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition, *Chemistry of Materials*, Vol. 13, **2001**, 588-593.
- [4] J. Tang, M. Myers, K.A. Bosnick, L.E. Brus, Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanocrystals : Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics, Vol. 107, **2003**, 7501–7506.
- [5] B. Zhou, Y.W. Zhang, Y.J. Yu, C.S. Liao, C.H. Yan, L.Y. Chen, et S.Y. Wang, Correlation between structure and intervalence charge-transfer transitions in nanocrystalline  $\text{CoFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Al}, \text{Sc}$ ) thin films, *Physical Review B*, Vol. 68, **2003**, 024426.1-8.
- [6] H. Bordeneuve, Etude du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ) sous forme de poudres et de céramiques. Structure, microstructure, propriétés magnétiques et électriques. Applications aux thermistances à coefficient de température négatif, *Université de Toulouse en Science et Génie des Matériaux*, **2010**.
- [7] P. Cossee, Structure and magnetic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, Vol. 75, **1956**, 1089-1096.
- [8] W. L. Roth, The magnetic structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 25, **1964**, 1-10.
- [9] E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn, Semiconductors with large negative temperature coefficient of resistance, *Philips Technical Review*, Vol. 9, **1947**, 239- 248.
- [10] E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn, G. W. Oosterhout, Controlled Valency Semiconductors, *Philips Research Reports*, Vol. 5, **1950**, 173-187.
- [11] J. A. K. Tareen, A. Malecki, J. P. Doumerc, J. C. Launay, P. Dordor, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Growth and electrical properties of pure and Ni-doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  single crystals, *Material Research Bulletin*, Vol. 19, **1984**, 989-997.
- [12] S. Sakamoto, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, Fabrication, Mechanical Properties, and Electrical Conductivity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 80, **1997**, 267-268.
- [13] C.S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, T. Hirayama, Electrical conductivity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films prepared by chemical vapour deposition, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 53, **1998**, 225-230.
- [14] K.L. Kolipaka, V. Brueser, A. Quade, J. Schaefer, H. Wulff, F. Faupel, Structural and optical characterization of spinel type cobalt oxide nanoparticles embedded in amorphous silicon oxide matrix prepared by hybrid PVD/PECVD process, *International Plasma Chemistry Society*, Vol. 20, **2011**, 277.



- [15] P.Y. Keng, B.Y. Kim, I. Shim, R. Sahoo, P.E. Veneman, N.R. Armstrong, J. Pyun, Colloidal Polymerization of Polymer- into Cobalt Oxide Nanowires, *Journal ASC Nano*, Vol. 10, **2009**, 3143–3157.
- [16] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin*, Vol. 3, **1968**, 37–46.
- [17] X. Wang, X. Chen, L. Gao, H. Zheng, Z. Zhang et Y. Qian, One-Dimensional Arrays of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Optical and Electrochemical Properties, *Journal of Physics and Chemistry B*, Vol. 108, **2004**, 16401-16404.
- [18] A. Gasparotto, D. Barreca, D. Bekermann, A. Devi, R.A. Fischer, P. Fornasiero, V. Gombac, O.I. Lebedev, C. Maccato, T. Montini, G. Van Tendeloo et E. Tondello, F-Doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Photocatalysts for Sustainable  $\text{H}_2$  Generation from Water/Ethanol, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 133, **2011**, 19362-19365.
- [19] P. H. Tchoua-Ngamou, N. Bahlawane, Influence of the Arrangement of the Octahedrally Coordinated Trivalent Cobalt Cations on the Electrical Charge Transport and Surface Reactivity, *Chemistry of Materials*, Vol. 22, **2010**, 4158-4165.
- [20] S.K. Meher, G.R. Rao, Ultralayered  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for High-Performance Supercapacitor Applications, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.115, **2011**, 15646-15654.
- [21] D. Jarosch, Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , *Mineralogy and Petrology*, Vol. 37, **1987**, 15-23.
- [22] M. Rosenberg, P. Nicolau, R. Manaila, P. Pausescu, Preparation, electrical conductivity and tetragonal distortion of some manganite-systems, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 24, **1963**, 1419-1434.
- [23] Boucher, R. Buhl, M. Perrin, Magnetic Structure of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  by Neutron Diffraction, *Journal of Applied Physics*, Vol. 42, **1971**, 1615-1617.
- [24] N. E. Brese, M. O'Keeffe, Bond-valence parameters for solids, *Acta Crystallographica*, Vol. B47, **1991**, 192-197.
- [25] N. Baffier, M. Huber, Etude par diffraction des rayons X et des neutrons, des relations entre distribution cationique et distorsion cristalline dans les ferro-manganites spinelles:  $x\text{Mn}_3\text{O}_4 + (1 - x) \text{Cu}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 33, **1972**, 737-747.
- [26] D. G. Wickham, W. J. Croft, Crystallographic and magnetic properties of several spinels containing trivalent ja-1044 manganese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 7, **1958**, 351- 360.
- [27] K. Dwight, N. Menyuk, Magnetic Properties of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and the Canted Spin Problem, *Physical Review*, Vol. 119, **1960**, 1470-1479.
- [28] V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundolf, R. Tellgren, The influence of iron substitution on the magnetic properties of hausmannite,  $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ , *American Mineralogist*, Vol. 83, **1998**, 786- 793.

- [29] F. C. Romeijn, Physical and crystallographical properties of some spinels, *Philips Research Reports*, Vol. 8, **1953**, 304-320.
- [30] R. Metselaar, R. E. J. Van Tol, P. Piercy, The electrical conductivity and thermoelectric power of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  at high temperatures, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 38, **1981**, 335-341.
- [31] J. Nell, B.J. Wood, S.E. Dorris, T.O. Mason, Jonker-type analysis of small polaron conductors, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 82, **1989**, 247-254.
- [32] J.B. Macstre, E.F. Lopez, J.M. Gallardo-Amores, R. R. Casero, V. S. Escribano, E. P. Bernal, Influence of tile synthesis parameters on the structural and textural properties of precipitated manganese oxides, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 3, **2001**, 889-899.
- [33] M. Ristic, S. Music, S. Popovic, D. Dragevic, M. Marcius, M. Ivanda, Synthesis and long-term phase stability of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1044 **2013**, 255-261.
- [34] A. Vazquez-Olmos, R. Redon, A.L. Fernandez-Osorio, J.M. Saniger, Room-temperature synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanorods, *Applied Physics A*, Vol. 81, **2005**, 1131-1134.
- [35] D.P. Dubal, D.S. Dhawalea, R.R. Salunkhea, S.M. Pawarb, C.D. Lokhande, A novel chemical synthesis and characterization of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  thin films for supercapacitor application, *Applied Surface Science*, Vol. 256, **2010**, 4411-4416.
- [36] N.M. Hosny, A. Dahshan, Facile synthesis and optical band gap calculation of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 137, **2012**, 637-643.
- [37] E. Aukrust, A. Muan, Phase Relations in the System Cobalt Oxide-Manganese Oxide in Air, *Transactions of Metallurgical Society of Aime*, Vol. 230, **1964**, 378-382.
- [38] J.L.M.D. Vidalès, E. Vila, R.M. Rojas, Thermal behavior in air and reactivity in acid medium synthesized at low temperature, *Chem. Mater.*, Vol. 7, **1995**, 1716-1721.
- [39] P. Lavela, J.L. Tirado, C. Vidal-Abarca, Sol-gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, **2007**, 7986-7995.
- [40] F.M.M. Borges, D.M.A. Melo, M.S.A. Camara, A.E. Martinelli, J.M. Soares, J.H. de Araujo, F.A.O. Cabral, Magnetic behavior of nanocrystalline  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  spinels, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 302, **2006**, 273-277.
- [41] L. Liu, Y. Yang, Shape-controlled synthesis of Mn/Co complex oxide nanostructures via a polyol-based precursor route and their catalytic properties, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 54, **2013**, 26-38.
- [42] E. Rios, J. L. Gauthier, J. Poillerat, P. Chartier, Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis : case of the  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  system, *Electrochimica Acta*, Vol. 44, **1998**, 1491-1497.
- [43] D.G. Wickham, W.J. Croft, Crystallographic and magnetic properties of several spinels containing trivalent manganese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 7, **1958**, 351-360.

- [44] E.H. Jabry, Elaboration et caractérisation de céramiques semi-conductrices destinées aux thermistances à coefficient de température négatif (CTN), *Université de Toulouse en Science et Génie des Matériaux*, **1985**.
- [45] R. Restori and D. Schwarzenbach, Charge density in cuprite,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , *Acta Cryst.* Vol. B42, **1986**, 201-208.
- [46] A. Mittiga, E. Salza, F.Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a  $\text{Cu}_2\text{O}$  substrate, *Applied physics letters*, Vol. 88, **2006**, 163502 (1-2).
- [47] M. Tapiero, J. P. Zielinger, C. Noguét, Electrical conductivity and thermal activation energies in  $\text{Cu}_2\text{O}$  single crystals, *Physica status solidi (a)*, Vol.12, **1972**, 517-520.
- [48] J.P. Hu, D. J. Payne, R. G. Egdell, On-site interband excitations in resonant inelastic X-ray scattering from  $\text{Cu}_2\text{O}$ , *Physical Review B*, Vol. 77, **2008**, 155115 (1-10).
- [49] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S Jayanetti, Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.44, **1996**, 251-260.
- [50] Y. Nakano, S. Saeki, Shu; T. Morikawa, Optical bandgap widening of p-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  films by nitrogen doping, *Applied physics letters*, Vol.94, **2009**, 022111 (1-3).
- [51] J. Xue, Q. Shen , W. Liang , X. Liu, L. Bian, B. Xu, Preparation and formation mechanism of smooth and uniform  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films by electrodeposition method, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 216 , **2013**, 166–171.
- [52] L. Zhang, L. McMillon, J. McNatt, Gas-dependent bandgap and electrical conductivity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 108, **2013**, 230–234
- [53] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, Morphology evolutions and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$  films by an electrochemical deposition on flexible substrate, *Applied Surface Science*, Vol. 258, **2012**, 3232–3236.
- [54] P. Agulhon, S. Constant, B. Chiche, L. Lartigue, J. Larionova, F. Di Renzo, F. Quignard, Controlled synthesis from alginate gels of cobalt–manganese mixed oxide nanocrystals with peculiar magnetic properties, *Catalysis Today*, Vol. 189, **2012**, 49– 54.
- [55] A. Askarinejad, A. Morsali, Direct ultrasonic-assisted synthesis of sphere-like nanocrystals of spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 16, **2009**, 124–131.
- [56] H. Atashi, F. Siامي, A.A. Mirzaei, M. Sarkari, Kinetic study of Fischer–Tropsch process on titania-supported cobalt–manganese catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 16, **2010**, 952–961.
- [57] G.V. Bazuev, A.V. Korolyov, Magnetic behavior of  $\text{MnCo}_2\text{O}_{4+\delta}$  spinel obtained by thermal decomposition of binary oxalates, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320, **2008**, 2262– 2268.
- [58] P. Mahata, D. Sarma, C. Madhu, A. Sundaresen, S. Natarajan,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  spinel from a MOF: synthesis, structure and magnetic studies, *Dalton Transactions*, Vol. 40, **2011**, 1952-1960.

- [59] A. A. Mirzaei, M. Faizi, R. Habibpour, Effect of preparation conditions on the catalytic performance of cobalt manganese oxide catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 306, **2006**, 98–107.
- [60] T. Nissinen, T. Valo, M. Gasik, J. Rantanen, M. Lampinen, Microwave synthesis of catalyst spinel  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  for alkaline fuel cell, *Journal of powder source*, Vol. 106, **2002**, 109–115.
- [61] E. Rios, P. Lara, D. Serafini, A. Restovic, J. L. Gauthier, Synthesis and characterization of manganese-cobalt solid solutions prepared at low temperature, *Journal of Chilean Chemical Society*, Vol. 55, **2010**, 261–265.
- [62] E. Rios, J.L. Gautier, G. Poillerat, P. Chartier, Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  system, *Electrochimica Acta*, Vol. 44, **1998**, 1491–1497.
- [63] N.J. Tharayil, R. Raveedran, A. Varghese Vaidyan, Synthesis and characterization of nanosized cobalt manganese spinel oxide, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, Vol. 46, **2008**, 47–53.
- [64] J. Valencia, N.P. Arias, O. Giraldo, A. Rosales-Rivera, Synthesis and characterization of cobalt-manganese oxides, *Physica B*, Vol. 407, **2012**, 3155–3157.
- [65] L. Zhou, D. Zhao, and X.W. Lou, Double-Shelled  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  Hollow Microcubes as High-Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, Vol.24, **2012**, 745–748.
- [66] H. Jiang, T. Zhao, C. Yan, J. Ma et C. Lic, Hydrothermal synthesis of novel  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nano-octahedrons with enhanced supercapacitors performances, *Nanoscale*, Vol. 2, **2010**, 2195–2198.
- [67] Y. Zhang, Y. Chen, T. Wang, J. Zhou, Y. Zhao, Synthesis and magnetic properties of nanoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflowers, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 114, **2008**, 257–261.
- [68] T. Rohani Bastami, M.H. Entezari, A novel approach for the synthesis of superparamagnetic  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanocrystals by ultrasonic bath, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 19, **2012**, 560–569.
- [69] F. Giovannelli, C. Autret-Lambert, C. Mathieu, T. Chartier, F. Delorme, A. Seron, Synthesis of manganese spinel nanoparticles at room temperature by coprecipitation, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.192, **2012**, 109–112.
- [70] F. Nâamoune, B. Messaoudi, A. Kahoul, N. Cherchour, A. Pailleret, H. Takenouti, A new sol-gel synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oxide and its electrochemical behavior in alkaline medium, *Ionics*, Vol.18, **2012**, 365–370.
- [71] J. P. Singh and R. N. Singh, New active spinel-type  $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  films for electro-catalysis of oxygen evolution, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, Vol. 3, **2000**, 131–140.
- [72] Y. Chen, Y. Zhang, S. Fu, Synthesis and characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow spheres, *Materials Letters*, Vol. 61, **2007**, 701–705.
- [73] L. L.Y. Chu, Y. Liu, J. Song, D. Wang, X. Du, A facile hydrothermal route to synthesize novel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoplates, *Materials Letters*, Vol. 62, **2008**, 1507–1510.

- [74] T. L. Lai , Y. L. Lai, C. C Lee , Y.Y. Shu , C.B. Wang, Microwave-assisted rapid fabrication of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods and application to the degradation of phenol, *Catalysis Today*, Vol. 131, **2008**, 105–110.
- [75] L. Gou, C. J. Murphy, Controlling the size of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocubes from 200 to 25 nm, *J Mater. Chem.*, Vol.14, **2004**, 735–738.
- [76] L. Xu, L.P Jiang, J. J. Zhu, Sonochemical synthesis and photocatalysis of porous  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanospheres with controllable structures, *Nanotechnology*, Vol. 20, **2009**, 1-6.
- [77] H. Sekhar, D. Narayana Rao, Preparation, characterization and nonlinear absorption studies of cuprous oxide nanoclusters, micro-cubes and micro-particles, *J Nanopart Res*, Vol.14, **2012**, 2-11.
- [78] Y. Bai , T. Yang, Q. Gu, G. Cheng, R. Zheng, Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions , *Powder Technology*, Vol. 227, **2012**, 35–42
- [79] D.Wang, Y. Wu, Z. Bai, Preparation of ultrafine  $\text{Cu}_2\text{O}$  powders with different morphologies from  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gel, *Mater Sci* ,Vol.48, **2013**, 7696–7702.
- [80] M. Valodkar, A. Pal, S. Thakore, Synthesis and characterization of cuprous oxide dendrites: New simplified green hydrothermal route, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, **2011**, 523–528.
- [81] R. Vijaya Kumar, Y. Mastai, Y. Diamant, A. Gedanken, Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  embedded in a polyaniline matrix, *J. Mater. Chem.*, Vol. 11, **2001**, 1209–1213.
- [82] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh, Synthesis and electrochromic study of sol–gel cuprous oxide nanoparticles accumulated on silica thin film, *Thin Solid Films*, Vol. 517, **2009**, 6700–6706
- [83] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde, *Savoirs actuel InterEdition/CNRS Editions*, Paris, **1994**.
- [84] A.E.Nielsen, Precipitation, *Croatica Chemica Acta*, Vol. 42, **1970**, 319-33
- [85] H. Furedi-Milhofer, Spontaneous precipitation from electrolytic solutions, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 53, **1981**, 2041-55.
- [86] C. Marcilly, La préparation des catalyseurs, première partie, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 39, **1984**, 189-208.
- [87] V. La Mer, Nucleation in phase transitions, *Industrial and engineering Chemistry*, Vol. 44, **1952**, 1270 (1-7).
- [88] A.C. Zettlemoyer, Nucleation, *Ed. Marcel Dekker*, New York, **1969**.
- [89] A.G Walton, The formation and properties of precipitates, *Interscience Publishers*, London, **1967**.
- [90] A.G. WALTON, Principles of precipitation of fine particles, *Ed. Parfitt G.D.*, **1969**, 175-220.



- [91] V.M. Yuwono, N.D. Burrows, J.A. Soltis, T.A Do, R.L. Penn, Crystalline nanoparticle aggregation in non-aqueous solvents, *Faraday Discuss*, Vol. 159, **2012**, 235–245.
- [92] N.D. Burrows, C.R.H. Hale, R.L. Penn, Effect of pH on the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation, *Cryst. Growth Des.*, Vol.13, **2013**, 3396–3403.
- [93] Z. Li, F. Xu, X. Sun, and W. Zhang, Oriented Attachment in Vapor: Formation of ZnO Three-Dimensional Structures by Intergrowth of ZnO Microcrystals, *Crystal growth & design*, Vol 8, **2008**, 805-807.
- [94] M.Kahlweit, Ostwald ripening of precipitates, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 5, **1975**, 1-35
- [95] G. Charlot, B. Tremillon, Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus *Gauthier-Villars Editeur*, Paris, **1963**.
- [96] J.W Mullin, M.M Osman, The nucleation and precipitation of nickel ammonium sulphate crystals from aqueous solution, *Kristall und technik*, Vol. 8(4), **1973**, 471-81.
- [97] E.Kirkova, M. Djarova, T. Kazazian, *On the kinetics of cristallization of zinc oxalate. IV. Effect of temperature and composition of the system* , *Godishi na Sofinjskia Universitet, Himiceski Fakultet*, Vol. 69(2), **1974**, 191-203
- [98] R.O. James, Characterization of colloids in aqueous systems, *Advances in Ceramics*, Vol. 21, **1987**, 349–410.
- [99] A. Parks, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex system, *Chem. Rev*, Vol. 65(2), **1964**, 177-198.
- [100] O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie and angewandte physikalische Chemie*, Vol. 30, **1924**, 508-516.
- [101] H.N.Stein, The preparation of dispersions in liquids, *Surfactant science series*, Vol. 58 **1995**.
- [102] B.V Derjaguin, L.D. Landau, Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physicochim*, Vol. 14, **1941**, 633-652.
- [103] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, *Elsevier*, Amsterdam, **1948**.
- [104] H. Ohshima, Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena, *Elsevier, Interface Science and Technology*, **2006**.
- [105] Von Smoluckovski, Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetic kolloider lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 92, **1917**, 129-168.
- [106] E. Casbeer, V. K. Sharma , X. Z Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, *Separation and Purification Technology*, Vol. 87, **2012**, 1–14.
- [107] C. Bai, L. Hong, Z Xiao-Chong, L. Jian-Bao, L. Wen-Di, Visible Light Induced Photocatalytic Activity of ZnCo<sub>2</sub> O<sub>4</sub> Nanoparticles, *Acta Phys. -Chim. Sin.*, Vol. 27, **2011**, 2411-2415.

- [108] D. Guin, B. Baruwati, S.V. Manorama, A simple chemical synthesis of nanocrystalline  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (A = Fe, Ni, Zn): an efficient catalyst for selective oxidation of styrene, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 242, **2005**, 26–31.
- [109] M.A. Gibson, J.W. Hightower, Oxidative dehydrogenation of butenes over magnesium ferrite. Kinetic and mechanistic studies, *J. Catal.*, Vol. 41, **1976**, 420–430.
- [110] E. Manova, T. Tsoncheva, D. Paneva, I. Mitov, K. Tenchev, L. Petrov, Mechanochemically synthesized nano-dimensional iron–cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition, *Appl. Catal.*, Vol. 277, **2004**, 119–127.
- [111] S. PalDey, S. Gedevarishvili, W. Zhang, F. Rasouli, Evaluation of a spinel based pigment system as a CO oxidation catalyst, *Appl. Catal. B*, Vol. 56, **2005**, 241–250.
- [112] R. Spretz, S.G. Marchetti, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, Fe/MgO formulations for the catalytic combustion of methane, *J. Catal.*, Vol. 194, **2000**, 167–174.
- [113] C. Xiong, Q. Chen, W. Lu, H. Gao, W. Lu, Z. Gao, Novel Fe-based complex oxide catalysts for hydroxylation of phenol, *Catal. Lett.*, Vol. 69, **2000**, 231–236.
- [114] K. Sreekumar, S. Sugunan, Continuous hydrothermal synthesis of nickel ferrite nanoparticles using a central collision-type micromixer: effects of temperature, residence time, metal salt molality, and NaOH addition on conversion, particle size, and crystal phase, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 185, **2002**, 259–268.
- [115] E.S. Aazam, R.M. Mohamed, Environmental remediation of Direct Blue dye solutions by photocatalytic oxidation with cuprous oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 577, **2013**, 550–555.
- [116] H. Gao, J. Zhang, M. Wang, Controllable growth and photocatalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  solid microspheres, *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, **2013**, 3431–3437.
- [117] Ying Zhang, Bin Deng, Tierui Zhang, Daming Gao, and An-Wu Xu, Shape Effects of  $\text{Cu}_2\text{O}$  Polyhedral Microcrystals on Photocatalytic Activity, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, **2010**, 5073–5079.
- [118] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 32, **2004**, 33–177.
- [119] S. Boumaza, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari, Physical and photoelectrochemical studies for hydrogen photo-evolution over the spinel  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , *International journal of hydrogen energy*, Vol. 34, **2009**, 4963–4967.
- [120] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Photoassisted hydrogen evolution over spinel  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  (M = Al, Cr, Mn, Fe and Co), *Renewable Energy*, Vol. 31, **2006**, 2245–2256.
- [121] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bull.*, Vol. 32, **2007**, 242–247.
- [122] D.S. Ginley, C. Bright, Transparent Conducting Oxides. *MRS Bull.*, Vol. 25, **2000**, 15–18.
- [123] S.S. Jeong, A. Mittiga, E. Salza, A. Masci, S. Passerini, Electrodeposited  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  heterojunction solar cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, **2008**, 2226–2231.

- [124] K. Ozawa, Y. Oba, K. Edamoto, Formation and characterization of the Cu<sub>2</sub>O overlayer on Zn-terminated ZnO (0001), *Surface Science*, Vol. 603, **2009**, 2163–2170.
- [125] A. Mittiga , E. Salza, F. Sarto, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu<sub>2</sub>O substrate, *Applied physics letters*, Vol. 88, **2006**, 163502–163502-2.
- [126] S Rühle, A.Y. Anderson, H.N. Barad, B. Kupfer, Y. Bouhadana, E. R. Hodesh, A. Zaban, All-Oxide Photovoltaics *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 3, **2012**, 3755–3764.



# CHAPITRE II

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES



Dans ce chapitre, nous débuterons par la description des techniques de caractérisation des poudres en voie sèche puis en voie humide utilisées au cours de la thèse. Nous terminerons par la description de la méthode de mise en forme par trempage-retrait utilisée pour l'obtention de couches minces.

## **I. Techniques de caractérisation en voie sèche**

### **I.1 Analyses chimiques par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES**

Les analyses chimiques des éléments Mn, Co, Li et S ont été effectuées à partir des poudres par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (Induced Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry).

Pour la méthode ICP-AES, les sources de plasma couplées par induction (sources ICP) sont associées à un spectromètre d'émission atomique (AES) [1].

Le principe de la méthode repose sur la mesure des radiations émises (photons) par des atomes excités ou ionisés. Les photons émis lors de la désexcitation des atomes sont analysés par un spectromètre perpendiculairement au plasma. La longueur d'onde émise est spécifique à un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration.

L'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma à argon. L'application d'un champ électrique issu d'un générateur radio-fréquence est nécessaire à la création du plasma. L'intérêt de la méthode réside essentiellement dans la température d'utilisation du plasma ( $>7000$  K), qui permet une parfaite dissociation des molécules en atomes excités et/ou en ions libres. L'ICP-AES présente une très grande sensibilité, de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$ , pour plusieurs éléments avec des intensités de bruit de fond faibles. Avant introduction dans le canal central du courant d'argon, les poudres à analyser sont mises en solution dans de l'acide chlorhydrique chaud. L'appareil utilisé pour cette étude est le Jobin-Yvon 2000. Les analyses ont été réalisées par la société Marion Technologies (Verniolles).

### **I.2 Analyses structurales**

#### **I.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)**

##### **I.2.1.1 Principe de la technique**

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une méthode de base de caractérisation des produits

cristallisés. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature et la structure des produits cristallisés. Le rayonnement X, de nature électromagnétique, présente des longueurs d'onde du même ordre de grandeur que la distance interatomique des atomes d'un cristal ce qui lui permet d'être diffracté. A partir de l'analyse des données de diffraction, il est alors possible de remonter à la structure cristalline des composés.

Des analyses par diffraction des Rayons X, sur poudres et couches minces, ont été menées afin de permettre l'identification des phases en présence dans les différents oxydes synthétisés. Par la résolution de l'équation de Scherrer, la taille des cristallites a été obtenue.

#### I.2.1.2 Etude des diagrammes de DRX sur poudre à température ambiante

Les études de diffraction des Rayons X ont été réalisées à partir de poudres placées sur des porte-échantillons de forme circulaire en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ces porte-échantillons sont disposés sur un passeur horizontal comportant 66 positions.

Le diffractomètre utilisé, est un diffractomètre Bruker D4 Endeavour, en configuration Bragg-Brentano. La source de Rayons X est une anticathode au cuivre alimentée par un générateur (40 kV, 40 mA). Un monochromateur en graphite permet d'éliminer les raies  $K_{\beta}$ .

La longueur d'onde des raies  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  du cuivre est 0,15406/0,15444 nm. Les diffractogrammes sont enregistrés dans la gamme angulaire 10-100° en  $2\theta$  avec un pas de 0,016° ( $2\theta$ ), des temps d'acquisition par pas de 21,7 s et un angle d'ouverture des fentes fixes égal à 1°.

#### I.2.1.3 Etude des diagrammes de DRX sur poudre en température

Les études de diffraction de Rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre Bruker D8, dans une configuration Bragg-Brentano, équipé d'une chambre en température Anton Paar HTK1200N. La longueur d'onde est celle du cuivre  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,15406/0,15444$  nm. Les diffractogrammes sont enregistrés dans la gamme angulaire 15-70° en  $2\theta$  avec un pas de comptage de 0,016° ( $2\theta$ ), des temps d'acquisition par pas de 22,9 s et un angle d'ouverture des fentes fixes égal à 1°. Les poudres d'oxyhydroxydes de cobalt ont été chauffées sous air de 100 à 400 °C. Les poudres de  $Cu_2O$  ont été chauffées de l'ambiante à 800 °C sous différentes atmosphères (azote et argon). Une vitesse de montée et de descente en température

de 0,5 °C/min a été appliquée pour tous les échantillons. Les diffractogrammes ont été enregistrés à température constante tous les 25 °C.

#### I.2.1.4 Etude des diagrammes de DRX sur couches minces à température ambiante

Les études de diffraction des Rayons X sur couches minces ont été réalisées en incidence rasante. Cette configuration permet l'analyse de couches de faible épaisseur (dans notre cas  $e < 1 \mu\text{m}$ ). La profondeur de pénétration des Rayons X en incidence rasante est plus faible que dans le cas de la configuration Bragg-Brentano ce qui permet d'obtenir principalement des informations sur la couche déposée.

L'appareil est un diffractomètre SIEMENS D5000. L'angle faisceau-échantillon reste constant et sa valeur est fixée à  $\theta = 1^\circ$ .

La longueur d'onde de la radiation est celle du cuivre avec  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,15406/0,15444 \text{ nm}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés dans un domaine angulaire en  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  par pas de  $0,03^\circ$  et un temps de comptage par pas de 7 secondes.

Tous les diffractogrammes obtenus ont été exploités à l'aide du logiciel EVA. Ce logiciel contient une banque de données cristallographiques JCPDS permettant l'identification des phases présentes dans l'échantillon.

#### I.2.1.5 Détermination de la taille moyenne des cristallites

A partir des diffractogrammes de Rayons X, il est possible de déduire la taille moyenne des cristallites en utilisant la formule de Scherrer :

$$D_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equation 1}$$

où  $D_{(hkl)}$  est le diamètre moyen des cristallites dans une direction normale à la famille des plans  $(hkl)$ ,  $k$  est le facteur de forme (il vaut 0,9 pour des cristallites isotropes ou quasi isotropes),  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source des rayons X (ici, on utilise une anticathode de cuivre),  $\theta_{(hkl)}$  est l'angle de diffraction de la raie  $(hkl)$ ,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur intrinsèque égale à la largeur observée réduite de l'élargissement instrumental. Le diamètre moyen des cristallites ainsi que l'écart-type sont déterminés à partir des mesures sur les cinq premiers pics de diffraction situés à bas angles.

## I.2.2 Diffraction des neutrons

### I.2.2.1 Principe de la méthode

La diffraction des neutrons est très complémentaire de la diffraction des rayons X puisqu'elle permet non seulement de déterminer précisément les positions des atomes dits « légers » ( $Z < 8$ ) mais aussi de différencier des isotopes et de mettre en évidence la structure magnétique d'un solide lorsque celui-ci présente une mise en ordre magnétique sous une température spécifique. En effet, les particules des neutrons interagissent essentiellement avec les noyaux atomiques tandis que les rayons X interagissent uniquement avec le cortège d'électrons gravitant autour du noyau de l'atome.

### I.2.2.2 Protocole de mesure et affinements structuraux

L'instrument à haute résolution et haut flux Super D2B, situé sur le site de l'Institut Laue Langevin (I.L.L.) à Grenoble, a pu être utilisé pour l'acquisition d'enregistrements de diffraction des neutrons à température ambiante sur nos nanopoudres d'oxydes synthétiques. Le diffractomètre D2B est caractérisé par un très grand angle de « take-off » ( $135^\circ$ ) et fonctionne sur deux axes (Figure 1). Le faisceau de neutrons est constant et sa taille au niveau de l'échantillon est d'environ  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ . Le multi-détecteur courbe est constitué de 64 détecteurs  $^3\text{He}$  espacés de  $2,5^\circ$ . Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés de  $10$  à  $145^\circ$  en  $2\theta$  avec une longueur d'onde  $\lambda = 0,1594 \text{ nm}$  (flux optimum) sélectionnée par réflexion sur le plan (335) d'un monochromateur focalisant de germanium. Le diagramme global est obtenu par sommation, après calibrage, des enregistrements des 64 détecteurs. Les échantillons sont placés dans un container de vanadium, très peu absorbant aux neutrons.

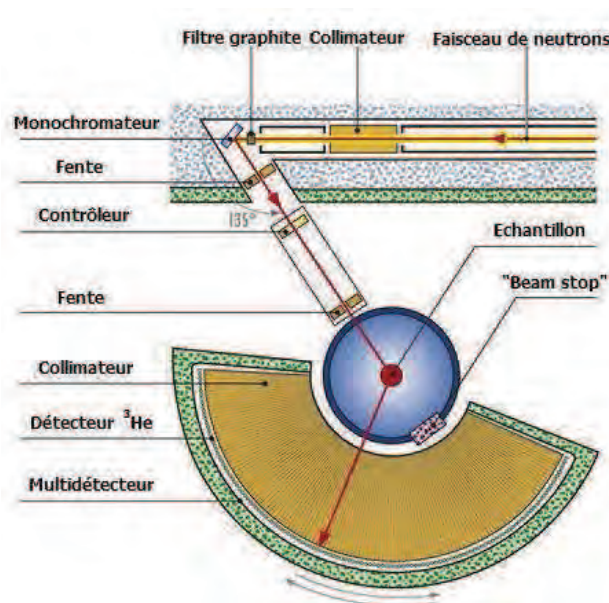


Figure 1 : Schéma du diffractomètre sur poudre D2B (ILL)

L'affinement structural a été réalisé en utilisant la méthode de Rietveld implémentée dans le programme FULLPROF. Les paramètres affinés sont le facteur d'échelle, les premiers termes du polynôme de fond continu, le décalage de zéro, les paramètres de maille, les paramètres de largeur et profil de raie, les facteurs d'asymétrie, les positions atomiques, le paramètre d'agitation thermique général et les taux d'occupations cationiques.

L'estimation des états d'oxydation d'atomes est faite à partir de la méthode d'analyse BVS, qui est une méthode empirique, populaire en chimie de coordination.

Elle correspond à une extension de la règle d'électroneutralité de Pauling et est basée sur la considération que la charge d'un atome est fonction de la somme des valences de chacune des liaisons prises autour de celui-ci. La relation suivante permet dans un premier temps de déterminer la valence de la liaison  $s_{ij}$  entre le cation  $i$  et l'anion  $j$  à partir des longueurs de liaisons observées :

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{(R_{ij}-r_{ij})}{b}\right) \quad \text{Equation 2}$$

$s_{ij}$  : valence de la liaison entre le cation  $i$  et l'anion  $j$

$R_{ij}$  : constante dépendant de la nature de la paire  $ij$

$r_{ij}$  : longueur de liaison entre  $i$  et  $j$

$b$  : constante en général égale à 0,37

Les valeurs de  $R_{ij}$  sont répertoriées dans le cas particulier de liaisons  $[M-O]$  ( $M=Co$  ou  $Mn$ ) et pour des états d'oxydation différents [2, 3]. Dans ce cas, une hypothèse est faite selon laquelle les ligands sont tous chimiquement identiques et qu'il n'y a pas de désordre.

La charge du cation  $j$ ,  $z_j$ , peut alors être obtenue en tenant compte de l'environnement cristallographique des cations et en sommant toutes les valences. Cette méthode s'applique plutôt bien pour valider un modèle structural ionique simple et ordonné. Cependant, dans le cas de systèmes plus complexes où plusieurs cations sont présents sur un même site cristallographique, le degré d'oxydation calculé à partir du BVS renseigne alors sur l'écart à la charge attendue en comparant des distances moyennes obtenues expérimentalement à des distances tabulées.

### I.3. Analyses microstructurales

Les méthodes de caractérisation par microscopie électronique sont basées sur les propriétés des interactions électron-matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons accéléré est projeté sur un échantillon, l'émission d'un certain nombre de particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, photons X et photons U.V) permet la formation d'images ou l'obtention de spectres énergétiques caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon analysé.

Deux techniques de microscopie électronique ont été employées: la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET).

#### I.3.1 Microscopie électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet de caractériser les contrastes topographiques (signal issu des électrons secondaires) ainsi que les contrastes chimiques (signal issu des électrons rétrodiffusés). La composition chimique peut-être déterminée si le MEB est couplé à un système d'analyse élémentaire.

Le microscope utilisé est un Jeol JSM 6700F équipé d'un canon à effet de champ (FEG pour



Field Emission Gun). L'utilisation d'un tel instrument permet d'atteindre une limite de résolution à des grossissements plus importants que pour les microscopes électroniques classiques (de 10 à 300 000 fois).

Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons, dont les tensions varient de 0,2 à 30 kV, qui va balayer la surface de l'échantillon suivant deux directions. Les images ont été réalisées entre 5 kV et 15 kV. Les échantillons étudiés sont des poudres dispersées dans l'éthanol dont quelques gouttes sont déposées sur un substrat en verre et séchées avant analyse. Des couches minces d'épaisseur de l'ordre de 300 nm et 1  $\mu$ m sur acier et sur verre ont aussi été observées. Les échantillons ont été métallisés préalablement au platine par pulvérisation cathodique (méthode de dépôt physique en phase vapeur) avec une épaisseur de 5 nm afin de faciliter l'écoulement des charges lors de l'analyse.

### I.3.2 Microscopie électronique à transmission MET

Le microscope électronique à transmission (MET) permet d'accéder à la topographie, à la structure des phases étudiées et à la composition chimique lorsque qu'il est couplé à un système d'analyse élémentaire. Le pouvoir de résolution est supérieur à celui du microscope électronique à balayage (de l'ordre du nanomètre). Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés à  $10^5$  Volts sur un échantillon ultra-mince (quelques centaines de nanomètres) et d'analyser le faisceau transmis. La structure cristalline des composés peut être identifiée grâce aux propriétés de diffraction des électrons.

Deux types de microscope électronique en transmission ont été utilisés :

- un microscope Jeol 2010 utilisant des tensions d'accélération maximales de 100 kV. Il a été utilisé pour la caractérisation dimensionnelle et morphologique de routine des poudres d'oxydes.

- un microscope Jeol 2100F qui est un microscope électronique haute résolution utilisant un canon à effet de champ avec une tension d'accélération pouvant atteindre 200 kV. Outre son utilisation pour observer la taille et la morphologie des particules, il nous a permis d'observer les rangées atomiques et d'évaluer l'état de cristallisation pour certains de nos composés.

Les échantillons ont été préparés en posant une goutte d'une suspension diluée de poudre

d'échantillon sur une grille de cuivre recouverte de carbone.

#### I.4 Analyses thermiques

L'analyse thermique mesure la variation, dans un échantillon, d'une grandeur physique ou chimique en fonction de la température, du temps ou de l'atmosphère. Les techniques d'analyse thermique utilisées au cours de la thèse sont l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

##### I.4.1 Analyse thermique différentielle : ATD

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur la mesure de la chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon lorsqu'il subit des transformations physiques ou chimiques. Lors d'un cycle thermique, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte est enregistrée.

Les résultats obtenus par analyse ATD dépendent à la fois de l'échantillon (taille des particules, cristallinité, structure, etc) mais aussi des paramètres utilisés pendant l'analyse : l'atmosphère, le gradient de température, la conductivité thermique de l'échantillon, de la référence, de la nature du thermocouple, etc [4].

##### I.4.2. Analyse calorimétrique différentielle : DSC

Avec la DSC on mesure le flux thermique de l'échantillon et non pas seulement sa température comme en ATD. On obtient donc une valeur quantitative qui permet de calculer les chaleurs des réactions chimiques ou des transformations physiques.

##### I.4.3 Analyse thermogravimétrique: ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la variation de masse au cours d'un cycle thermique, liée aux différents processus subis : réactions chimiques, désorption de constituants volatils (ex : départ d'eau), etc.

L'analyse ATG est complémentaire de l'analyse ATD, et contribue aussi à l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. La thermobalance est reliée à un ordinateur assurant l'acquisition des données.

#### I.4.4 Protocole de mesure

Un premier thermoanalyseur (Setaram TGA 1750) permet d'étudier les échantillons sous atmosphère contrôlée (air, ou gaz neutre), avec une sensibilité sur les variations de masse de l'ordre du dixième de microgramme. Le chauffage est assuré par deux fours symétriques permettant de compenser la poussée d'Archimède ce qui permet d'obtenir une plus grande sensibilité. Dans ce cas, seules les courbes d'ATG peuvent être enregistrées.

La vitesse de montée et descente en température est fixée à 2°C/min. Différents protocoles de chauffage et d'atmosphère ont été utilisés :

- l'analyse thermique d'oxydes issus du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) a été réalisée sous air avec un cycle thermique compris entre 25°C et 1300°C (chapitre III).
- l'analyse thermique de l'oxyde  $Cu_2O$  a été réalisée sous  $N_2$  (5.0) avec un cycle thermique compris entre 25°C et 1000°C (chapitre III).

Un deuxième thermoanalyseur (Mettler-Toledo) couplant l'ATG à la DSC a été utilisé avec une atmosphère à 20%  $O_2$  et 80% Ar (flux égal à 50 cm<sup>3</sup>/min). Un protocole utilisant des vitesses de chauffe et de refroidissement en température fixée à 5°C/min entre 25°C et 600°C a été utilisé pour caractériser les oxyhydroxydes de cobalt synthétisés (chapitre V).

#### I.5 Analyse de porosité et de surface spécifique

L'adsorption d'un gaz inerte (physisorption) à la surface d'un matériau permet d'obtenir des informations sur sa texture. Dans les phénomènes d'adsorption, on distingue l'adsorbat (espèce susceptible de s'adsorber) et l'adsorbant (solide sur lequel s'effectue l'adsorption). L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'adsorption sont possibles: la chimisorption, où l'adsorbat et l'adsorbant sont fortement liés (phénomène rarement réversible) et la physisorption où l'adsorbat et l'adsorbant sont liés par des interactions de faible intensité (type Van der Waals) [5]. C'est sur ce dernier type d'adsorption physique, totalement réversible, qu'est basée la caractérisation de la texture d'un solide.

Le principe de la méthode consiste à déterminer, pour une température donnée, un isotherme

d'adsorption qui correspond à la quantité de gaz adsorbée à la surface d'un matériau en fonction de la pression. Un certain nombre de méthodes de calcul permettent de déterminer à partir de cet isotherme, la surface spécifique et la distribution en taille des pores du matériau. Le gaz le plus couramment utilisé comme adsorbat est l'azote, l'isotherme étant déterminé à la température d'ébullition de l'azote liquide (77.4K). Ces mesures d'adsorption ont été réalisées avec un appareil Micromeritics Tristar II 3020. Selon la texture poreuse d'un solide, il existe différents types d'isotherme d'adsorption définis par l'IUPAC (Figure 2) :

-isotherme d'adsorption de type I : caractéristique des matériaux exclusivement microporeux.

-isotherme d'adsorption de type II : caractéristique d'un matériau non poreux ou macroporeux.

-isotherme d'adsorption de type IV : caractéristique des matériaux mésoporeux. Une hystéresis est observée pour l'isotherme de désorption, dont la forme est liée à la géométrie des pores et à leur interconnectivité.

-isotherme d'adsorption de type III et V : rarement observés, ils correspondent à des interactions adsorbat/adsorbant très faibles.

-isotherme d'adsorption de type VI : il est caractéristique de surfaces non poreuses où l'adsorption se fait couche par couche.

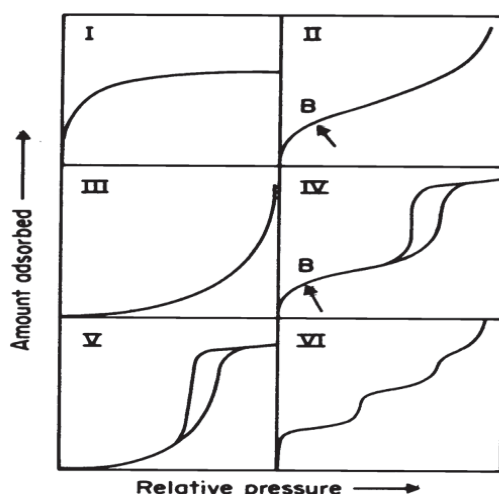


Figure 2 : Reproduction des isothermes d'adsorption physique (IUPAC) [6]

Dans le cas de matériaux complexes présentant différents types de pores on peut observer des isothermes qui sont mélanges de plusieurs types d'isotherme d'adsorption.

#### I.5.1 Détermination du volume poreux

Le volume poreux  $V_a$  a été calculé en fonction du volume adsorbé à une pression relative de 0,995 par l'équation 3:

$$P_v = V_a \frac{\text{densité du gaz } N_2}{\text{densité du liquide } N_2} = 0.00155 V_a \quad \text{Equation 3}$$

#### I.5.2 Détermination de la surface spécifique par BET

La surface spécifique est calculée en utilisant l'équation de Brunauer – Emmett – Teller (BET) [7].

$$\frac{P}{V_{ads}(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Equation 4}$$

où  $P$  est la pression,  $P_0$  est la pression de vapeur saturante à la température d'adsorption,  $V_m$  est le volume de l'adsorbant nécessaire pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire,  $C$  est une constante liée aux énergies d'interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant.

$C$  et  $V_m$  sont déterminés en traçant la transformée BET  $\frac{P}{V_{ads}(P-P_0)}$  en fonction de  $P/P_0$ .

La surface spécifique  $S$  est déduite de  $V_m$  par:

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot a}{M \cdot m} \quad \text{Equation 5}$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro,  $M$  le volume molaire,  $m$  la masse de l'échantillon,  $a$  est la surface occupée par une molécule adsorbée (0,162 nm<sup>2</sup> pour l'azote à 77,4 K).

#### I.5.3 Calcul de la distribution en taille des pores

Pour calculer la distribution en taille des pores (PSD) à partir des isothermes d'adsorption-

désorption, il existe de nombreuses méthodes dont la plus commune est celle de BJH (Barret Joyner et Halenda [Barrett]). Dans ce travail nous avons utilisé la méthode NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) [8] via le logiciel Autosorb Quantachrome.

Chaque échantillon a été préalablement dégazé à 150°C pendant 24 heures avant toute analyse.

## I.6 Analyse des propriétés optiques des couches minces

### I.6.1 Mesures par spectrophotométrie UV-Vis-IR

Les mesures de spectrophotométrie, non destructives, correspondent aux mesures de transmission et de réflexion. L'absorption peut ensuite être déduite de ces mesures. Les informations optiques (transmittance, absorbance, réflectance, coefficient d'adsorption) permettent aussi de calculer le *gap* optique du matériau.

Lorsque le faisceau lumineux incident entre en contact avec le film, une partie du faisceau est réfléchi, une autre transmise, et une autre absorbée. Une partie du rayonnement transmis par le film et le verre (substrat) est diffusée par les rugosités de surface de la face arrière du verre. Afin de ne pas perdre une partie de l'information du rayonnement transmis, nous avons utilisé une sphère d'intégration afin de prendre en compte ces rayonnements diffusés.

A partir des spectres de transmission et de réflexion, et en connaissant l'intensité du flux incident, il est donc possible de remonter au spectre d'absorption du matériau ainsi qu'au coefficient d'adsorption  $\alpha$ .

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est défini à partir de la loi de Beer-Lambert par l'expression:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R}{T} \right) \quad \text{Equation 6}$$

, où  $d$  représente la distance du flux transmis,  $T$  la transmittance et  $R$  la réflectance du film analysé.

#### Nomenclature sur les spectres d'analyses présentés par la suite

Les spectres de transmission, de réflexion et d'absorption obtenus pour les films sont normalisés par rapport à l'épaisseur du dépôt (épaisseur connue).

Les spectres de transmittance, de réflectance et d'absorbance sont des spectres relatifs en

terme d'intensité au signal incident.

L'absorbance est définie par l'expression suivante :

$$A = 1-T-R \quad \text{Equation 7}$$

Le coefficient d'absorption dépend également de l'énergie du *gap* du matériau :

$$\alpha = A\sqrt{h\nu - E_g} \quad \text{Equation 8}$$

où  $h\nu$  est l'énergie du photon incident,  $E_g$  est le *gap* du matériau et  $A$  une constante indépendante de l'énergie du photon incident ( $\text{cm}^{-1}$ ).

L'énergie du *gap* ( $E_g$ ) des différents oxydes a été déterminée à partir des valeurs des coefficients d'adsorption en traçant la courbe  $(\alpha h\nu)^x$  en fonction de  $h\nu$ .

L'exposant utilisé dans  $(\alpha h\nu)^x$  tient compte de l'influence du type de *gap* :  $x$  vaut 2 dans le cas de semi-conducteurs à *gap* direct et  $\frac{1}{2}$  dans le cas de semiconducteurs à *gap* indirect selon les considérations énoncées par Tauc [9]. L'exposant sera égal à 2 pour un *gap* direct et égal à 0,5 pour un *gap* indirect. L'intersection de l'extrapolation linéaire de la courbe d'absorption avec l'axe des abscisses conduit à la valeur du *gap* direct des différents oxydes.

#### I.6.2 Protocole de mesure

L'acquisition des spectres de transmittance et de réflectance a été réalisée sur des couches minces d'épaisseur environ 300 nm déposées sur substrat de verre sodocalcique d'épaisseur 5 mm. Ce substrat présente l'avantage d'avoir une faible absorption sur une grande partie de la gamme spectrale étudiée et d'être peu coûteux.

Un premier spectre est réalisé sans échantillon pour déterminer la ligne de base, il correspond au « blanc » optique. Un spectre est ensuite réalisé sur un substrat de verre nu. Puis le spectre d'absorbance du système substrat + couche mince est enregistré.

Les mesures ont été réalisées à partir d'un banc de caractérisation de cellules photovoltaïques, le PV-300 de Bentham. Cet appareil permet non seulement de faire des caractérisations de propriétés optiques de films minces décrites précédemment mais également de caractériser les propriétés de cellules photovoltaïques par détermination du rendement quantique interne et

externe sur une plage de longueur d'onde de 250 à 1600nm. Il utilise une double source de faisceaux Xénon-Quartz émettant de l'ultraviolet au proche infrarouge.

### I.7 Analyse topographique et de rugosité de surfaces

Les analyses topographiques et de rugosité des revêtements céramiques et des substrats métalliques ont été réalisées par interférométrie optique en lumière blanche grâce à un appareil de la marque ZYGO.

Le principe de mesure est basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Mirau. Intégré à l'objectif d'un microscope, l'interféromètre de Mirau est un système comprenant un miroir de référence ainsi qu'une lame semi-transparente.

Dans un premier temps, la lumière blanche incidente passe à travers une lame semi-réfléchissante placée en avant d'un objectif à grande distance, et a pour effet de dédoubler l'onde. L'un des deux faisceaux se réfléchit sur l'échantillon tandis que l'autre se réfléchit sur le miroir de référence. Les deux faisceaux présentant un chemin optique différent, sont ensuite recombinaisonnés par la lame semi-réfléchissante. Des franges d'interférence sont alors formées à partir des interférences constructives et destructives puis capturées à l'aide d'une caméra CCD.

A partir de ces franges interférences, on peut remonter à la topographie de la surface analysée via l'utilisation du logiciel Metropro. Ce logiciel permet notamment de déterminer la rugosité arithmétique ( $R_a$ ) de la surface analysée et la rugosité de profondeur totale ( $R_t$ ) égale à la distance du point le plus haut au point le plus bas. Cinq mesures sont effectuées pour tous les échantillons et les résultats sont moyennés de manière à obtenir un  $R_a$  et un  $R_t$  moyen.

La résolution théorique de cet équipement, suivant la profondeur ( $z$ ) et en lumière quasi blanche, donnée par le fabricant est de 1 nm alors que la résolution spatiale ( $x,y$ ) dépend du type d'objectif utilisé ; dans notre cas, l'interféromètre peut être utilisé à deux grossissements ( $\times 10$  et  $\times 40$ ).

### I.8 Analyse des propriétés catalytiques

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur tubulaire, à pression atmosphérique, avec un temps de contact (volume catalyseur/débit gazeux)  $\approx 0,03$  s (masse catalyseur = 0,050



g, débit volumétrique =  $1,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). La composition du mélange gazeux est contrôlée grâce à des débitmètres massiques (Brooks 5850). La température du catalyseur est contrôlée par un thermocouple de type K positionné à l'intérieur du lit de catalyseur. Pour l'oxydation du CO, l'intervalle de température est de  $30^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$  et la composition du gaz d'admission est de  $0,8 \% \text{ CO} + 20\% \text{ O}_2$  dans l'argon. Pour l'oxydation du propane l'intervalle de température est de  $30$  à  $300^\circ\text{C}$  et la composition du gaz d'admission est de  $0,4\% \text{ C}_3\text{H}_8 + 20\% \text{ O}_2$  dans l'argon. Durant les tests, la composition du mélange gazeux en sortie du réacteur est mesurée avec un spectromètre de masse (HPR20-QIC commercialisé par Hiden Analytical). Avant les tests, les catalyseurs ont d'abord été prétraités à  $250^\circ\text{C}$  avec  $20\% \text{ O}_2$  dans l'argon pendant 60 min.

## II. Techniques de caractérisation en voie liquide

### II.1 Diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) ou Spectroscopie de Corrélation de Photons

#### II.1.1 Définition

La diffusion quasi-élastique de lumière (DLS) est une technique de caractérisation spectroscopique avec interaction rayonnement-matière. Lorsqu'un faisceau lumineux incident éclaire une dispersion, une partie du faisceau va être diffusée, l'autre absorbée et, dans le cas d'une dispersion diluée, une partie peut-être transmise.

Dans le cas où le faisceau présente une longueur d'onde plus faible que la taille des particules on observe une diffusion dans toutes les directions (diffusion Rayleigh). Pour un laser qui présente une longueur d'onde monochromatique cohérente, l'intensité diffusée varie dans le temps. Cette variation temporelle de l'intensité diffusée est liée à des fluctuations de concentrations locales induites par le mouvement brownien des particules en solution. Suivant l'angle d'analyse de la lumière diffusée, les variations de l'intensité diffusée (interférences constructives ou destructives) permettent de déterminer le coefficient de diffusion des particules à partir de l'analyse de la corrélation temporelle de la lumière diffusée. Le coefficient de diffusion des particules conduit au diamètre hydrodynamique des particules (supposées sphériques) [10].

#### II.1.2 Description de la méthode

L'appareil utilisé est un Zetasizer 3000 (Malvern Instrument). Il est muni d'un laser He-Ne formant une lumière monochromatique de longueur d'onde  $633 \text{ nm}$ . Les analyses sont

réalisées à partir de la diffusion de la dispersion suivant un angle de 90° par rapport au faisceau incident. Une cuve rectangulaire en plastique contenant 4 mL de dispersion diluée par son propre solvant est utilisée, avec des fractions volumiques de poudres inférieures à 0,01 pour ne pas dépasser le seuil de saturation de détection du signal.

L'étude de la fluctuation de l'intensité due à la position temporelle des particules est réalisée par l'utilisation d'un photomultiplicateur. Après traitement des données de fluctuations par un corrélateur numérique, on obtient une fonction du signal, appelée fonction d'auto-corrélation qui exprime la probabilité de présence d'une particule au même point à un instant  $t+dt$  par rapport à l'instant  $t$  où elle se trouvait initialement. La valeur de cette probabilité dépend entre autre de la taille de la particule : plus une particule est petite, plus cette probabilité est faible.

Le traitement mathématique de la fonction d'auto-corrélation par différents modèles permet d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion brownien des particules.

On détermine le diamètre hydrodynamique  $d(H)$  des particules à partir du coefficient de diffusion  $D$  grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad \text{Equation 9}$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\eta$  la viscosité de la phase continue.

Le diamètre hydrodynamique tient compte du diamètre de la particule et de sa couche de solvation. Ce diamètre est fortement dépendant des propriétés physico-chimiques du solvant : viscosité et la force ionique. Lorsque cette dernière est élevée, des modifications de l'épaisseur de la couche diffuse sont observées.

La fonction d'autocorrélation ( $G$ ) est une exponentielle décroissante du temps dans le cas d'une distribution monomodale de particules. Sa forme devient plus complexe, dans le cas d'une distribution de particules de tailles différentes. Dans notre cas, nous avons adopté le mode d'analyse monomodal qui consiste à décrire la décroissance de la fonction d'autocorrélation comme s'il n'existait qu'un type de particule sphérique. Cette méthode appelée méthode des cumulants [11], donne une approximation de la répartition granulométrique en intensité de l'échantillon en 24 classes (Equation 10).

$$\log(G) = a + b\tau + c\tau^2 + \dots \quad \text{Equation 10}$$

où  $b$  représente la taille moyenne des particules,  $\tau$  le temps de relaxation,  $a$  le rayon de la particule et  $b$  est déterminé à partir de la variance de la distribution ou polydispersité :  $2c/b^2$ . La méthode des cumulants [11] conduit à de bons résultats pour une distribution monomodale étroite, définie par le diamètre moyen des particules et leur polydispersité.

La distribution en nombre est calculée par la théorie de Mie [12] à partir de la distribution en intensité. La représentation de la distribution en volume nécessite de connaître les indices de réfraction  $n$  du milieu et des particules.

## II.2 Le potentiel zêta

### II.2.1 Principe

Le potentiel zêta est un outil de caractérisation de la charge de surface des colloïdes en solution. Il est souvent utilisé pour prédire la stabilité des particules en suspension. Il correspond au potentiel des particules situées au plan de glissement entre la couche de Stern et la couche diffuse (voir chapitre I). Plus le potentiel zêta des particules est élevé (en valeur absolue), plus elles vont se repousser et favoriser ainsi leur stabilisation.

La mesure du potentiel zêta des particules colloïdales est basée sur la mesure de la mobilité électrophorétique. Lors de l'application d'un champ électrique entre deux électrodes, les particules peuvent se mouvoir d'une électrode à l'autre si la force de déplacement liée à l'application du champ électrique est supérieure à la force de frottement visqueux subie par les particules (force s'opposant au mouvement). La valeur de vitesse constante à laquelle se déplacent les particules, dépend de l'intensité du champ électrique, de la constante diélectrique du milieu, de sa viscosité et du potentiel zêta de la particule.

On définit la mobilité électrophorétique ( $U_e$ ) d'une particule par le rapport entre sa vitesse limite ( $V$ ) et la valeur de l'intensité du champ électrique appliqué ( $E$ ):

$$U_e = \frac{V}{E} \quad \text{Equation 11}$$

Dans notre cas, le champ appliqué sera alternatif afin d'éviter la polarisation des électrodes.

La valeur du potentiel zêta ( $\zeta$ ) est calculée à partir de celle de la mobilité électrophorétique ( $U_e$ ) selon la loi de Henry (équation 12):

$$U_e = \frac{\epsilon \zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a) \quad \text{Equation 12}$$

, où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu,  $\eta$  sa viscosité.

$\kappa$  est l'inverse de la longueur de Debye-Hückel  $\kappa^{-1}$  et du rayon  $a$  de la particule.

L'épaisseur de la couche diffuse dépend fortement de la concentration et de la charge des ions de l'électrolyte. Plus la charge et la concentration sont élevées, plus l'épaisseur de la couche diffuse diminue (voir chapitre I).

Dans le cas de petites particules (de l'ordre du nm), la fonction de Henry  $f(\kappa a)$ , tend vers 1. Dans le cas de particules de plus grandes tailles, la fonction tend vers 1,5 et l'on parle de l'approximation de Smoluchovski [13].

### II.2.2 Protocole de mesure

Selon cette méthode, la mesure de potentiel zêta ne pouvant se faire sur des solutions concentrées, il est nécessaire d'élaborer au préalable une solution diluée. Afin d'extrapoler les résultats obtenus en milieu dilué au milieu concentré, le pH et la force ionique doivent être maintenus constants lors de la dilution. Pour préparer les échantillons, la dispersion mère concentrée est centrifugée; le floculat anionique est redispersé en petite quantité avec le surnageant afin de conserver les conditions physico-chimiques du milieu concentré. Chaque mesure a été réalisée pour 5 prélèvements afin d'obtenir des valeurs de mesures significatives. Avec cette méthode, l'écart moyen obtenu entre deux échantillons est de l'ordre de  $\pm 5$  mV.

## II.3 Rhéologie

De nombreux procédés de mise en forme de pièces ou de revêtement élaborés à partir de dispersions sont dépendants des propriétés d'écoulement. A titre d'exemple, le coulage en bande ou l'impression jet d'encre, induisent l'apparition de contraintes de cisaillement plus ou moins importantes provoquant la déformation de la dispersion. Du comportement mécanique de la dispersion sous contrainte appliquée va dépendre la qualité de la mise en forme finale de du matériau désiré.

### II.3.1 Principe

La rhéologie étudie l'écoulement et la déformation de la matière sous l'action d'une

contrainte [14]. C'est une technique couramment utilisée pour la caractérisation de dispersions concentrées.

Le comportement mécanique d'un fluide (terme dans son sens large : liquide, dispersion, etc) sous contrainte de cisaillement  $\tau$  est décrit par des rhéogrammes qui caractérisent l'écoulement du fluide. Ces courbes d'écoulement sont déterminées en fonction de la vitesse de cisaillement par l'utilisation de dispositifs à géométrie simple (type cône plan, plan-plan, cylindres coaxiaux -type Couette) constitués d'un mobile qui cisaille le fluide. La grandeur caractéristique de la rhéologie est la viscosité qui caractérise la résistance du fluide lors de son écoulement sous contrainte de cisaillement.

Différents types de comportements rhéologiques peuvent être observés (Figure 3)

- (a) le comportement newtonien : le fluide garde un comportement constant
- (b) le comportement rhéofluidifiant (encore appelé pseudoplastique) où le fluide devient moins visqueux et donc plus « fluide » lorsque le cisaillement croît.
- (c) le comportement rhéoépaississant (encore appelé dilatant) où le fluide devient plus visqueux et donc plus « épais » lorsque le cisaillement croît;
- (d) le comportement à seuil de contrainte (encore appelé plastique) où le fluide ne s'écoule qu'au-delà de cette contrainte critique.

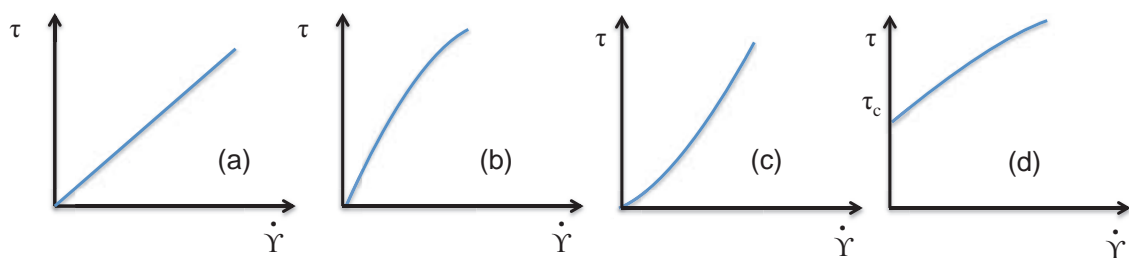


Figure 3: Rhéogrammes caractérisant un comportement newtonien (a), rhéofluidifiant ou pseudoplastique (b), un comportement rhéoépaississant (c), un comportement à seuil de contrainte ou plastique (d)

- cas des dispersions colloïdales

L'écoulement le plus simple à analyser pour une dispersion colloïdale est celui des fluides

newtoniens. Il est caractéristique d'une dispersion stable où les particules ne sont pas agrégées. Dans la plupart des cas, les comportements d'écoulement observés pour les dispersions colloïdales sont non newtoniens et résultent souvent de forces inter-particulaires gouvernant la stabilité de la dispersion.

Les comportements les plus fréquemment rencontrés dans les dispersions colloïdales sont les comportements *rhéofluidifiants* ou *pseudoplastiques* et les comportements *rhéoépaississants* [15]. Ils sont souvent accompagnés de phénomènes d'hystérèses liés à des comportements thixotropes qui dépendent du temps.

Dans le cas des comportements rhéofluidifiants, la viscosité décroît lorsque le cisaillement augmente. Plusieurs interprétations peuvent expliquer ce phénomène :

- la dispersion peut être constituée de particules anisotropes plus ou moins enchevêtrées qui vont s'organiser dans le sens de l'écoulement lors de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Ce phénomène induit une diminution de viscosité. Au retour, lorsque la vitesse de cisaillement diminue, les particules vont avoir tendance à reprendre leur organisation initiale. Il apparaît une hystérèse caractéristique d'un comportement thixotrope [16].

- la dispersion peut subir une destruction d'agrégats due à des vitesses de cisaillement suffisamment importantes pour rompre les liaisons physiques inter-particulaires (cas d'oxydes floculés) [17, 18]. Généralement un comportement thixotrope est observé parallèlement.

Dans le cas des comportements rhéoépaississants, la viscosité augmente lorsque le cisaillement augmente. Ce comportement est moins commun pour les dispersions. Il est souvent rencontré pour des dispersions très concentrées où l'augmentation du cisaillement entraîne un désordre de configuration des particules dans la dispersion ; la viscosité voit sa valeur augmenter.

### II.3.2 Protocole de mesure

L'étude rhéologique a été réalisée avec un rhéomètre Anton Paar MCR301 en utilisant, pour l'ensemble des dispersions, une géométrie de type cône-plan (de diamètre 50 mm ayant un angle de 1° et un entrefer de 50  $\mu$ m). Cette géométrie présente l'avantage de ne nécessiter que

de faibles quantités de matière (typiquement 1 mL de dispersion pour chaque étude). De plus, le cisaillement est uniforme et constant entre les zones du cône et du plan.

Le prélèvement de la dispersion se fait sur les dispersions dont la concentration en particules est de 60 g/L puis il est déposé sur le plan fixe. Une cloche est utilisée pour recouvrir le dispositif de manière à limiter l'évaporation du solvant.

#### II.4 Mesures de mouillabilité des dispersions vis à vis du substrat

La technique de l'angle de goutte ou d'angle de contact permet d'évaluer l'affinité d'un liquide vis à vis d'une surface. On caractérise ainsi la mouillabilité du substrat par les dispersions. La méthode consiste à mesurer l'angle entre la tangente d'une goutte déposée sur un substrat et la surface de ce substrat, appelé angle de contact ( $\alpha$ ) (Figure 4).

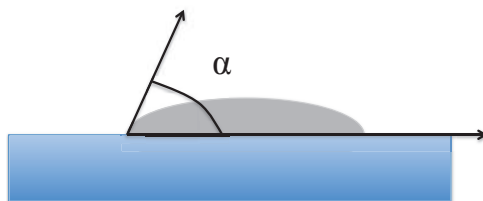


Figure 4 : Schéma de l'étalement d'une goutte sur un substrat

Le dispositif expérimental utilisé est un « Digidrop Contact Angle Meter » de GBX Scientific Instruments. Cet appareil est muni d'une source de lumière et d'une caméra CCD numérique. Les mesures sont faites à température et humidité ambiantes. Une goutte de liquide de volume calibré (4  $\mu$ L) est déposée de manière reproductible par l'intermédiaire d'une seringue. Le profil de chaque goutte est photographié à l'aide du logiciel Windrop. La mesure de l'angle  $\alpha$  est effectuée manuellement par l'expérimentateur qui définit les 3 sommets d'un triangle inscrit dans la goutte. Ensuite, la valeur de l'angle  $\alpha$  est déduite géométriquement par le logiciel.

### III. Technique de mise en forme de couches minces par trempage-retrait

La méthode de mise en forme que nous avons utilisée pour l'obtention de couches minces est le trempage retrait ou *dip-coating* [19], technique utilisée dans l'industrie et en laboratoire. Elle présente l'avantage d'être simple, de bas coût, flexible et permet l'obtention d'un grand nombre de dépôts homogènes et d'épaisseurs contrôlées [20].

### III.1 Principe de la méthode

La méthode de trempage-retrait consiste à l'immersion d'un substrat dans un milieu liquide puis à son retrait, à vitesse contrôlée. Un film cohérent liquide est entraîné lors du retrait du substrat et subit différents phénomènes liés à l'écoulement gravitationnel (drainage) et à l'évaporation du solvant (Figure 5). A l'issue du séchage et/ou de réactions chimiques du film liquide, sa consolidation aboutit à la formation d'un revêtement sur le substrat.

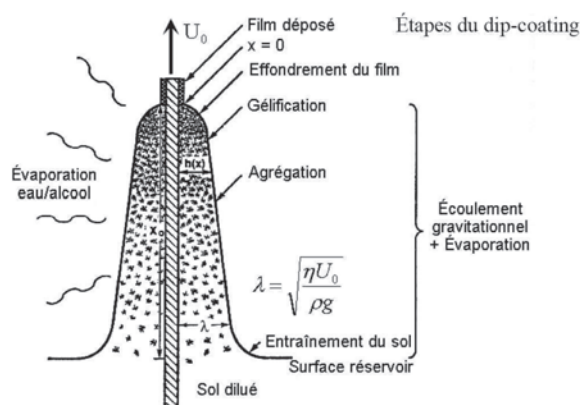


Figure 5: Schéma illustrant l'écoulement gravitationnel et l'évaporation du solvant lors de l'étape de retrait du substrat [21].

D'un point de vue physique, le procédé de formation du revêtement est gouverné principalement par l'équilibre des forces de traînées visqueuses, des forces de gravité et des forces de tensions de surface.

La loi de Landau Levich, à partir des considérations théoriques fondamentales, définit l'épaisseur  $h$  du film déposé pour des liquides purs selon l'équation suivante :

$$h = C \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Equation 13}$$

où  $C$  est une constante égale à 0,944 pour des liquides newtoniens,  $\eta$  la viscosité du milieu liquide,  $U$  la vitesse de retrait,  $\gamma$  la tension de surface entre le liquide et l'air et  $\rho$  la densité du milieu liquide.

Les performances et les propriétés du dépôt final dépendent des propriétés physico-chimiques



de la dispersion, de l'état des particules stabilisées (taille, morphologie, ...) et du substrat utilisé (état de surface : rugosité, charge de surface, propreté, ...)

### III.2 Protocole de mises en forme

L'appareil utilisé est un de la marque Nima. Il est constitué d'un bras amovible en translation verticale dont la vitesse est contrôlée par un logiciel. Les gammes de vitesses d'immersion et de retrait sont contrôlées et comprises entre 20 et 300 mm/min. Un temps d'immersion prolongé peut être choisi de manière à retrouver l'équilibre dans la solution après l'immersion du substrat, des fluctuations apparaissant, en effet, lors du cisaillement du substrat dans la solution. Les valeurs de vitesses de trempage-retrait ont été fixées à 200 mm/min.

**Références bibliographiques:**

- [1] K.E Jarvis, A.L. Gray, R.S Houk, Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry, Eds. Blackie, Glasgow & Londres, Chapman et Hall, New York, **1992**.
- [2] I. D. Brown, D. Altermatt, Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, *Acta Crystallographica*, Vol B41, **1985**, 244-247.
- [3] R. M. Wood, G. J. Palenik, Bond Valence Sums in Coordination Chemistry. A Simple Method for Calculating the Oxidation State of Cobalt in Complexes Containing Only Co-O Bonds, *Inorganic Chemistry*, Vol. 37, **1998**, 4149-4151.
- [4] W. Smykatz-Kloss, Differential thermal analysis: Application and Results in Mineralogy, ., Heidelberg and Berlin, Springer-Verlag, New York, **1974**.
- [5] S. Brunauer, L. Deming, W. Edwards Deming, E. Teller, On a theory of the Van der Walls Adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 62, **1940**.
- [6] K.S.W.Sing, D.H. Everett, R.A.W Haul, L. Moscou, R.A Pierotti, J.Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Application Chemical*, Vol. 57, **1985**, 603-19.
- [7] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, **1938**.
- [8] N. Seaton, J. Walton, N. Quirke, A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon*, Vol. 27, **1989**, 853-861.
- [9] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin*, Vol. 3, **1968**, 37-46.
- [10] R. Pecora, Dynamic Light Scattering Measurement of Nanometer Particles in Liquids, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 2, **2000**, 123-131.
- [11] D.E Koppel, Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 57, **1972**, 4814-4820.
- [12] W. Hergert, Th. Wriedt, Mie Theory: A Review, *Springer Series in Optical Sciences* Volume 169, **2012**, 53-71.
- [13] H. Ohshima, Henry's Function for Electrophoresis of a Cylindrical Colloidal Particle, *Journal of Colloid and Interface*, Vol. 180, **1996**, 299-301.
- [14] P. Coussot, J.L Grossiord, Comprendre la rhéologie, *EDP Sciences*, **2001**.
- [15] P. Coussot, C. Ancey, Rhéophysique des pâtes et des suspensions. *EDP Sciences*, **1999**.
- [16] F. Pignon, A. Magnin, J.-M. Piau, Butterfly light-scattering pattern and rheology of a sheared thixotropic clay gel, *Physical Review Letters*, Vol. 79, **1997**, 4689-4692.
- [17] C. Prestidge, I.Ametov, Cation effect during aggregations and agglomeration of gibbsite

particles under synthetic bayer crystallation conditions, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 209, **2000**, 924-933.

[18] A. Halfon et S. Kaliaguine, Alumina trihydrate crystallization. Part 2. A model of agglomeration, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 54, **1976**, 168–172.

[19] L.E. Scriven, Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating, *MRS Symposium Proceedings*, Vol.121, **1988**, 717-729.

[20] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating, *Thin Solid Films*, Vol. 201, **1991**, 97-108.

[21] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel, *Processing Ed 5*, *Academic Press*, **1990**.



## CHAPITRE III

### PRECIPITATION DE NANOPARTICULES D'OXYDE $\text{Mn}_3\text{O}_4$ – INFLUENCE DES PARAMETRES DE SYNTHÈSE



## Introduction

L'élaboration de nouveaux nano-objets en vue de leur intégration dans différents systèmes (céramiques massives, encres, films minces, etc) fait partie des défis scientifiques actuels dans le domaine des nanosciences. De la qualité de l'élaboration de ces nano-objets vont dépendre les propriétés physiques et comportementales du composé final.

L'un des objectifs principaux de ma thèse est l'élaboration de nanoparticules d'oxydes de compositions variables permettant, après leur stabilisation sous forme de dispersions colloïdales, la préparation de couches minces par trempage-retrait.

Dans le but d'obtenir des dispersions colloïdales stabilisées sans ajout d'agents organiques, il est important de travailler en amont sur l'optimisation de la synthèse de nanoparticules, pour que leurs tailles et leurs morphologies soient adaptées à leur mise en suspension.

A priori, des nanoparticules monodisperses, avec un habitus préférentiellement isotrope incluant des morphologies sphériques voire polyédriques, semblent les mieux adaptées pour faciliter la stabilisation par effet électrostatique.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, différentes méthodes d'élaboration par chimie douce peuvent permettre l'obtention de nanoparticules d'oxydes. Cependant, dans la plupart des méthodes, lors du processus d'élaboration, différentes étapes peuvent induire des phénomènes d'agglomération (préfrassage entre particules lors de traitements thermiques), d'agrégation (pression capillaire lors du passage à l'état de poudre) qui peut rendre difficile leur re-dispersion pour préparer des dispersions colloïdales. Il paraît important de choisir une méthode d'élaboration favorisant au mieux la dispersion des particules.

Comme méthode de synthèse, nous avons utilisé la méthode de précipitation de sels métalliques en solution aqueuse, avec comme agent précipitant, une base. Elle présente l'avantage d'être simple, robuste, économique et permet, en ajustant les paramètres de précipitation d'élaborer des particules de taille et de morphologie contrôlées [1]. De plus, la condensation des cations métalliques lors de la précipitation peut conduire, suivant le type de cation précipité (nature, degré de valence) et les conditions physico-chimiques du milieu (en particulier le pH), à des particules d'oxydes directement cristallisées en solution.

La taille des particules finales est fortement conditionnée par l'étape de germination. Il est donc primordial de contrôler les paramètres influents durant les premiers instants de la précipitation, lors du mélange des réactifs. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé une étude *sur les conditions hydrodynamiques d'introduction de la solution saline, ainsi que sur les caractéristiques physico-chimiques du milieu (dilution, température, concentration de la base liée au pH, constante diélectrique de la solution)*.

Cette étude des paramètres de précipitation a été réalisée sur l'oxyde simple de type spinelle  $Mn_3O_4$ , dans l'objectif d'élaborer par la suite des nanoparticules d'oxydes mixte de structure spinelle mixte où le manganèse est partiellement, ou en grande partie, substitué par le cobalt, puis de l'étendre à d'autres types d'oxydes.

La première partie de ce chapitre décrira la mise en place de l'étude et les paramètres de synthèse qui seront fixés sur la base de l'étude bibliographique menée au chapitre I.

La deuxième partie sera consacrée à la description des critères d'évaluation utilisés, suivie de l'étude à proprement dit de l'influence des paramètres de précipitation sur la taille des particules.



## I. Choix des paramètres de synthèses fixés

Le choix des paramètres fixes dans notre étude sur la précipitation de  $Mn_3O_4$  a été justifié par l'étude bibliographique préliminaire (voir chapitre I).

### I.1 Mode et vitesse d'agitation

Pour des précipitations initiées par le mélange de réactifs, le mode et la vitesse d'agitation sont primordiaux. En effet, la première étape de la précipitation, la germination, se produit aux interfaces entre les réactifs. Les dispositifs de mélanges sont constitués généralement d'un agitateur à pales qui vient mélanger les réactifs situés dans un récipient.

Plus la vitesse d'agitation de la pale est rapide, plus l'agitation se fera en régime turbulent et sera efficace sur :

- la redistribution de la sursaturation dans le milieu réactionnel et la diffusion d'unités de croissance (ions, molécules, complexes, précurseurs, ... notés UC) au sein de la solution.
- la rapidité de mise en présence des réactifs ainsi que leur dispersion dans le milieu [2].

Nous avons choisi d'homogénéiser notre système avec un agitateur mécanique à deux branches. Ce type d'agitateur est fréquemment utilisé pour la précipitation [3,4].

*Compte tenu de la géométrie du montage réactionnel (diamètre de la pale/diamètre du bécher = 0,5) où a lieu la précipitation, nous avons choisi une vitesse de rotation de la pale de 300 tr/min. Cette vitesse de rotation de la pale permet d'obtenir un régime de mélange turbulent dans la majeure partie du volume réactionnel et évite l'apparition de bulles observées à des vitesses de rotation supérieures.*

### I.2 Sens d'introduction des réactifs

La précipitation d'espèces hydroxydes et oxydes est due à la déprotonation des molécules d'eau de coordination du complexe cationique hydraté induite par l'utilisation d'un milieu basique. Afin de limiter la présence d'hétérogénéités, une variation de pH la plus faible possible est souhaitée jusqu'à l'obtention du pH basique, nécessaire à la formation de la phase à précipiter. *Nous donc avons choisi d'introduire de manière contrôlée la solution saline dans le milieu basique, plutôt que l'inverse.*

### I.3 Concentration des sels métalliques

La concentration de la solution saline est fixée à 0,3 mol/L en utilisant le sulfate de manganèse (II) monohydrate ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) comme précurseur. Cette concentration est nettement supérieure à la solubilité de ce sel métallique (facteur 10) dans l'eau distillée à 20°C. Elle a été choisie afin de s'assurer de la dissolution intégrale de la phase solide. En effet, dans le cas d'une dissolution partielle du sel métallique, une germination hétérogène pourrait apparaître durant la précipitation.

### I.4 Temps de mûrissement

Durant le mûrissement, des phénomènes de dissolution-recristallisation (mûrissement d'Ostwald) peuvent apparaître. Ils sont liés à la solubilisation de l'espèce précipitée. Il s'ensuit la modification au cours du temps de la taille et de la forme des particules [5]. Néanmoins, suivant le mécanisme de précipitation et le type de précurseur cationique (degré de valence), il existe des formes condensées stables thermodynamiquement qui pourront évoluer dans le temps à cause de phénomènes d'agglomération.

***Un temps de mûrissement arbitraire de 30 min a été choisi pour l'ensemble de l'étude.***

### I.5 Récapitulatifs des conditions standards

La concentration de la solution saline a été fixée à 0,3 mol/L et son volume à 100 mL. Cette solution est introduite de manière quasi-instantanée au centre d'un bécher contenant la solution alcaline de LiOH. Afin d'obtenir une précipitation totale, la quantité de LiOH correspond à la quantité stœchiométrique majorée d'un excès de 5%. Cette solution alcaline est soumise à une agitation de 300 tr/min.

#### Remarque :

Pour chaque synthèse, le précipité après mûrissement subit des étapes successives de lavage puis de centrifugation de manière à éliminer les ions résiduels ( $Li^+$  et  $SO_4^{2-}$ ). Les conditions ont été choisies de manière à minimiser à la fois la conductivité des eaux de lavages et la quantité de matière perdue lors des lavages.

Deux lavages successifs d'une quantité totale de 2 L d'eau distillée pour 0,03 mole de précipité ont permis de passer d'une conductivité 8 mS/cm (surnageant après précipitation) à une conductivité de 8  $\mu$ S/cm (surnageant après les deux lavages). Cette conductivité est du même ordre de grandeur que celle de l'eau distillée (5  $\mu$ S/cm) ce qui montre l'élimination quasi-totale des cations résiduels de synthèse.

## II. Etude des paramètres susceptibles d'influencer la précipitation

### II.1 Critères d'évaluation des paramètres de précipitation

L'objectif de cette étude est de déterminer l'influence de différents paramètres de précipitation sur les caractéristiques des particules d'oxydes  $Mn_3O_4$ . Une étude systématique structurale et microstructurale a été menée afin de pouvoir corréler les caractéristiques de la poudre aux valeurs de la sursaturation.

#### II.1.1 La sursaturation

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la sursaturation est la force motrice de la précipitation ; elle joue un rôle crucial sur la cristallinité, la distribution en taille et la forme des particules solides précipitées.

La sursaturation peut être évaluée de diverses façons notamment en fonction des concentrations des espèces en solutions formant la phase solide finale ou en fonction des potentiels chimiques liés aux activités des espèces.

Dans le cas des procédés de précipitation où les cinétiques de formations des produits sont très rapides, l'expression de la sursaturation semble plus adaptée en utilisant les potentiels chimiques des espèces pour exprimer la sursaturation du système [5].

L'évaluation de la sursaturation à partir de  $Mn_3O_4$  est complexifiée par la présence des cations manganèse à deux degrés d'oxydation différents :  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{3+}$ . L'hydroxyde  $Mn(OH)_2$  est un intermédiaire réactionnel avant la précipitation de  $Mn_3O_4$ . Pour simplifier, nous évaluerons la sursaturation de notre système à partir de l'hydroxyde  $Mn(OH)_2$ .

L'équation de dissolution de  $Mn(OH)_2$  s'écrit de la manière suivante :



Le produit de solubilité thermodynamique  $K_{eq}$ , de dissociation de  $Mn(OH)_2$  en solution aqueuse, dans les conditions standards de pression et de température, est défini à partir des potentiels chimiques des espèces présentes tel que :

$$K_{eq} = \exp \frac{-\Delta G_0}{RT} \quad \text{Equation 2}$$

avec  $\Delta G_0$ , l'enthalpie libre de réaction dans les conditions standards (pH=14)

$$\Delta G_0 = \sum_i \mu_i^0 * n_i \quad \text{Equation 3}$$

avec  $\mu_i^0$ , potentiel des espèces chimiques i dans les conditions standards [6] et  $\eta_i$ , coefficient du composé i.

On obtient :  $\Delta G_0 = 72020 J$  et  $K_{eq} = \exp \frac{-\Delta G_0}{RT} = 2,3 * 10^{-13}$

La sursaturation du milieu aux premiers instants du contact entre les deux solutions s'exprime en fonction du quotient réactionnel des réactifs sur le produit de solubilité thermodynamique  $K_{eq}$  de  $Mn(OH)_2$ .

$$S = \frac{a_{(Mn^{2+})} a_{(OH^-)}^2}{K_{eq}} \quad \text{Equation 4}$$

soit,

$$S = \frac{\gamma_{Mn^{2+}} [Mn^{2+}] (\gamma_{OH^-} [OH^-])^2}{K_{eq}} \quad \text{Equation 5}$$

avec,  $\gamma_{Mn^{2+}}$  et  $\gamma_{OH^-}$  respectivement les coefficients d'activité de  $Mn^{2+}$  et de  $OH^-$  en solution aqueuse.

Ces activités ont été calculées à partir de la théorie de Debye et Hückel (Equation 6), décrivant la contribution de l'interaction électrostatique au potentiel chimique d'un électrolyte.

$$\ln \gamma_k = \frac{-Am z_k^2 \sqrt{I_m}}{1 + B_m a \sqrt{I_m}} \quad \text{Equation 6}$$

$A_m$  est une constante reliée au solvant (ici l'eau) et égale à  $1,1745 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$  à  $25^\circ\text{C}$  ;

$B_m$  est une constante reliée au solvant (ici l'eau) et égale à  $3,28 \cdot 10^{-9} \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  ;

$z_k$  correspond à l'électrovalence de l'ion  $k$  ;

$a$  est le diamètre de l'ion solvaté ;

$I_m$  étant la force ionique de la solution, tel que :

$$I_m (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 m_k \quad \text{Equation 7}$$

$m_k$  étant la molalité de l'ion  $k$ .

Il y a passage de l'état liquide à solide lorsque  $S$  est supérieur à 1, sinon il y a redissolution. Pour des sursaturations faibles ( $1 < S < 10$ ), la formation de cristaux de tailles micrométriques est généralement observée en raison du faible taux de nucléation. Pour des sursaturations fortes ( $S > 10^3$ ) le taux de nucléation est élevé et l'étape de croissance est limitée [7].

*Nous avons conscience que les valeurs de sursaturations calculées par la suite peuvent s'écarter des valeurs réelles, cependant, elles permettent d'avoir un ordre de grandeur.*

### II.1.2 Taille des particules (utilisation du MEB-FEG)

Une étude sur la distribution en taille des nanoparticules a été effectuée à partir des clichés de MEB-FEG qui donnent une image statistique et représentative de la taille et de la morphologie des particules synthétisées.

La mesure de la répartition des diamètres des nanoparticules a été réalisée grâce au logiciel de traitement d'image : Image J. Quand la densité des particules est élevée, un comptage manuel a été préféré au comptage automatique du logiciel pour diminuer l'erreur de la mesure. Une population de 200 particules sur 2 clichés différents d'un même échantillon a été utilisée pour déterminer le diamètre moyen des particules ainsi que leur écart-type.

A partir des données extraites des clichés MEB-FEG, des histogrammes décrivant la répartition en classe des diamètres de particules en fonction de la fréquence (%) et du pourcentage cumulé ont été établis. Les distributions granulométriques permettent de calculer les diamètres caractéristiques  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  ;  $d_{50}$  et  $d_{90}$  correspondant respectivement aux diamètres pour lesquels 50 % puis 90% des particules ont un diamètre inférieur à cette valeur. Dans un souci de clarté nous ne discuterons pas de ces derniers.

### II.1.3 Taille des cristallites (utilisation de la DRX)

La diffraction des rayons X nous permet non seulement d'identifier la structure cristalline mais aussi d'évaluer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction grâce à la formule de Scherrer [8]. Les diffractogrammes de rayons X présentés dans ce travail ont été réalisés avec les conditions d'enregistrement décrites dans le chapitre II.

### II.2 Influence de la dilution

Lors du mélange des réactifs, il existe un temps plus ou moins long avant d'obtenir une composition uniforme dans l'ensemble du milieu. Ce temps dépend de l'agitation, du mode d'introduction, de la viscosité et de la concentration du milieu [2, 4]. Lors du mélange des solutions, des inhomogénéités apparaissent localement dans le milieu à l'échelle microscopique. Elles disparaissent au cours du temps pour tendre vers la composition homogène finale du mélange par diffusion moléculaire. C'est au niveau de ces zones de contact que se fait l'essentiel de la germination, car le niveau de sursaturation y est beaucoup plus élevé. Il est clair que plus les zones de contact entre les solutions réactives sont grandes, plus les sites de germination vont être multipliés. D'où l'intérêt d'étudier l'influence de la dilution sur la précipitation pour des quantités de matière fixes.

Les conditions opératoires pour cette étude consistent à ajouter la solution saline à 0,3M (volume 100 mL) à la solution alcaline (LiOH) à quantité de matière constante (conditions standards). Trois volumes de solution alcaline ont été choisis tels que le volume soit environ multiplié par 3 par rapport au mélange suivant (Tableau 1).

Nom du mélange	Volume de la solution de LiOH (mL)	Concentration de la solution de LiOH (mol/l)
A	150	0,419
B	460	0,137
C	1400	0,045

*Tableau 1 : Données sur les volumes des solutions de LiOH ainsi que les concentrations respectives en LiOH pour les trois mélanges.*

Pour rappel, la concentration de la solution saline, le mode d'introduction de la solution saline dans la solution alcaline, le mode et la vitesse d'agitation ainsi que la température du milieu 25°C sont constants dans les trois cas.

Les valeurs de sursaturations calculées sont répertoriées dans le Tableau 2:

Nom du mélange	Concentration de la solution de LiOH (mol/l)	Sursaturation
A	0,419	$6,6 \cdot 10^8$
B	0,137	$4,6 \cdot 10^8$
C	0,045	$2,3 \cdot 10^8$

Tableau 2 : Valeurs de sursaturation calculées en fonction de la dilution de la solution alcaline

Les valeurs de sursaturation qui sont fonction de la concentration des espèces ioniques en solution aux premiers instants de contact entre les deux solutions sont très élevées pour les trois mélanges. Elles se situent dans des gammes où la germination est très favorisée au profit de la croissance. Le Tableau 2 montre une diminution de la sursaturation quand la dilution augmente. Cependant la sursaturation reste très élevée pour les trois mélanges, elle est largement supérieure à  $10^3$ .

L'observation des clichés de MEB couplée à l'analyse statistique du diamètre des particules présentée par des histogrammes (Figure 1) montre une diminution de la taille des particules quand la dilution augmente. De plus, la distribution en taille est unimodale dans les trois conditions de synthèse et l'écart-type du diamètre des particules diminue quand la dilution augmente.

Lorsque le volume de la solution alcaline est divisé par 3 (passage du mélange A à B), le diamètre moyen des particules est divisé par 3,5. Lorsque le volume est environ divisé par 9 (passage du mélange A à C) le diamètre moyen des particules est divisé par 8.

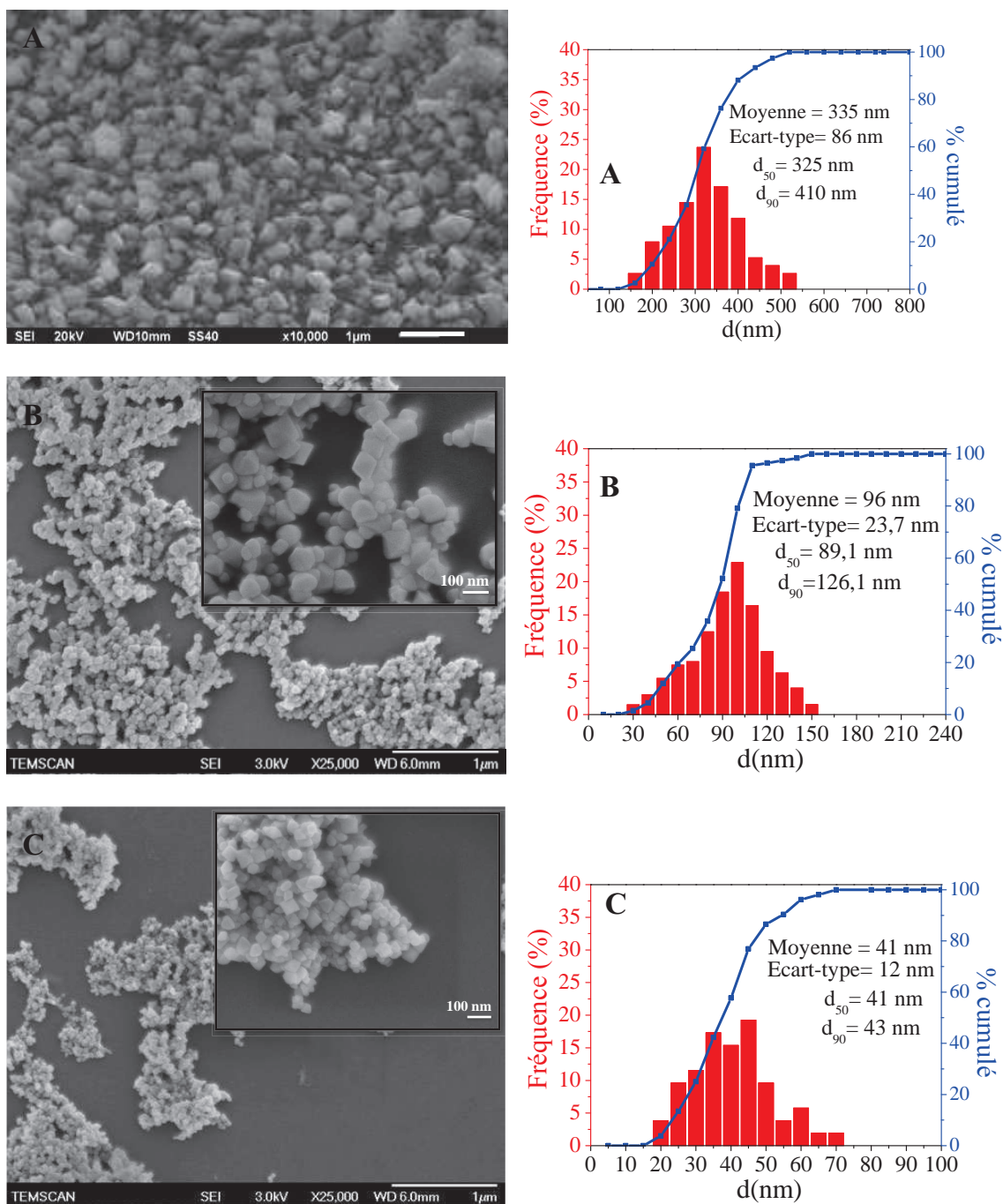


Figure 1 : Clichés de MEB et histogrammes des échantillons issus du mélange A ( $C_{LiOH} = 0,419$  mol/L), B ( $C_{LiOH} = 0,137$  mol/L) et C ( $C_{LiOH} = 0,045$  mol/L).

La Figure 2, sur laquelle sont représentés les diffractogrammes de rayons X des échantillons issus des trois synthèses avec des concentrations variables de LiOH, montre que l'oxyde  $Mn_3O_4$  cristallisé est obtenu pour chacun d'eux (système quadratique avec le groupe d'espace



I4<sub>1</sub>/amd). Les tailles des cristallites déterminées à partir de la formule de Scherrer sont répertoriées dans le tableau suivant :

Nom du mélange	Concentration de la solution de LiOH (mol/l)	Taille des cristallites (nm)
A	0,419	122 ± 59
B	0,137	51 ± 11
C	0,045	30 ± 7

Tableau 3 : Taille des cristallites dans les trois conditions de dilution.

La taille des cristallites en fonction de la dilution évolue dans le même sens que la taille des particules : quand la dilution augmente, la taille des cristallites diminue. En diluant 9 fois la solution de LiOH on divise par 4 la taille moyenne des cristallites et par 8 l'écart type.

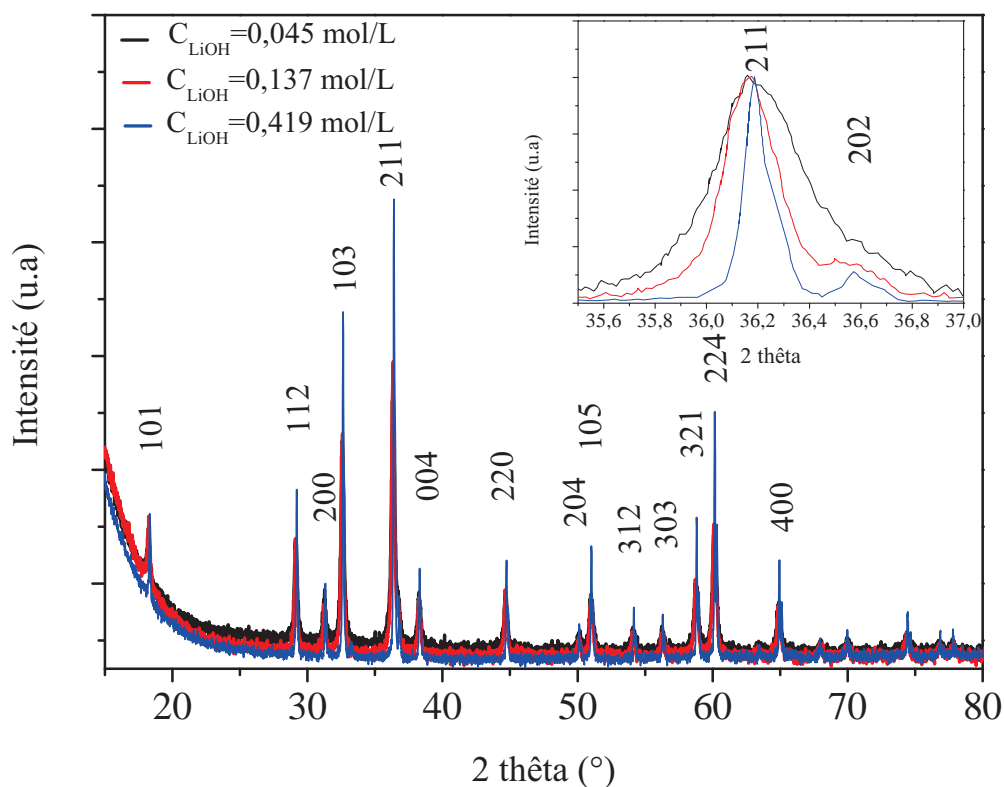


Figure 2 : Diffractogrammes de Rayons X des échantillons issus du mélange A ( $C_{LiOH} = 0,419$  mol/L), B ( $C_{LiOH} = 0,137$  mol/L) et C ( $C_{LiOH} = 0,045$  mol/L).

L'étude comparative entre la variation de la sursaturation et celle de la taille des particules en fonction de la dilution montre une évolution similaire : quand la dilution augmente, la sursaturation et la taille des particules diminuent. Cependant, selon la théorie de la précipitation [2], la diminution de la sursaturation devrait engendrer la création d'un nombre de germes moins important, ce qui devrait favoriser la croissance des particules. Vu les valeurs élevées de sursaturation (voir Tableau 1) avant et après dilution, on peut penser que l'évolution de la taille liée au mécanisme de nucléation et de croissance n'est pas liée à la variation de sursaturation mais dépend étroitement de la diffusion des unités de croissance.

En effet, les milieux concentrés favorisent la formation de zones hétérogènes lors de l'introduction dans la solution basique d'une solution acide. Plus le milieu est concentré, plus la viscosité augmente limitant ainsi la diffusion homogène de molécules au sein de la solution, ce qui induit une hétérogénéité des mécanismes de germination et de croissance. Dans ce cas, les particules présenteront une distribution en taille polydisperse. Quand les milieux sont dilués, il y a diminution des zones hétérogènes et augmentation des points de contact entre réactifs. Dans des conditions où la sursaturation reste élevée (ce qui est notre cas) la germination reste prépondérante et devient plus homogène dans toute la solution. De plus, l'utilisation d'un milieu dilué limite la rencontre entre des germes préexistants et des unités de croissance (ions, molécules, etc, notés : UC) durant la phase de croissance. Ainsi la contribution des UC durant l'étape de précipitation est limitée, ce qui va favoriser la formation de plus petites particules.

***Nous avons choisi par la suite d'effectuer la précipitation en milieu dilué avec un volume de la solution alcaline égal à 1400 mL (rapport correspondant à une concentration de la solution saline = 0,045 mol/L) et de faire varier les autres paramètres en vue de l'optimisation du protocole de synthèse.***

### II.3 Influence de la vitesse d'introduction des réactifs

Selon Nielsen [2], l'homogénéisation uniforme du milieu dans le cas d'une précipitation par mélange de solutions est étroitement liée au mode et à la vitesse d'agitation ainsi qu'à la durée de mise en présence des réactifs. Dans cette étude, le mode et la vitesse ont été préalablement fixés. Nous avons donc étudié l'influence de la vitesse d'introduction sur les caractéristiques des particules, sachant que la vitesse d'introduction induit une variation du pH au cours du

temps et modifie la zone de contact entre réactifs. Ici, la solution saline est ajoutée à la solution alcaline selon deux conditions extrêmes :

- une vitesse d'introduction lente (goutte à goutte) avec un débit d'ajout de réactif constant sur un temps d'addition total de 30 min.
- une vitesse d'introduction rapide à l'aide d'un dispositif type entonnoir avec un débit de 5,5 L/s soit une introduction quasi-instantanée.

Notons que la durée totale de la réaction de précipitation est différente pour les deux expériences. En effet, dans le cas d'une introduction lente sur 30 minutes, la durée d'introduction est équivalente au temps de mûrissement.

L'évolution de la variation de pH entre le début et la fin de la précipitation a été suivie pour les deux conditions :

- L'introduction lente de la solution de sels métalliques (pH acide) dans la solution alcaline permet d'obtenir un pH qui diminue progressivement au cours du temps du mûrissement.
- L'introduction rapide des sels métalliques dans la solution alcaline produit une variation brutale de pH et se stabilise en fin de mûrissement (Figure 3).

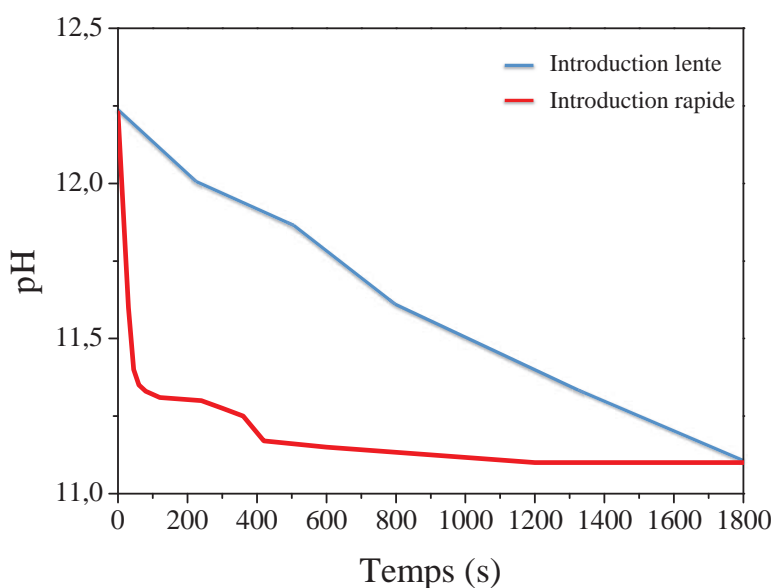


Figure 3 : Variation du pH du milieu réactionnel durant la synthèse: cas d'une introduction instantanée (courbe en rouge) cas d'une introduction lente (courbe en bleu).

Une variation d'une unité de pH est observée entre l'introduction des sels dans la solution alcaline et la fin du mûrissement pour les deux vitesses d'introduction.

L'observation des clichés de MEB couplée à l'analyse statistique du diamètre des particules présentée par des histogrammes (Figure 4) montre une diminution de la taille des particules quand la vitesse d'introduction diminue. La distribution en taille est unimodale pour les deux vitesses d'introduction et l'écart-type du diamètre des particules est du même ordre de grandeur.

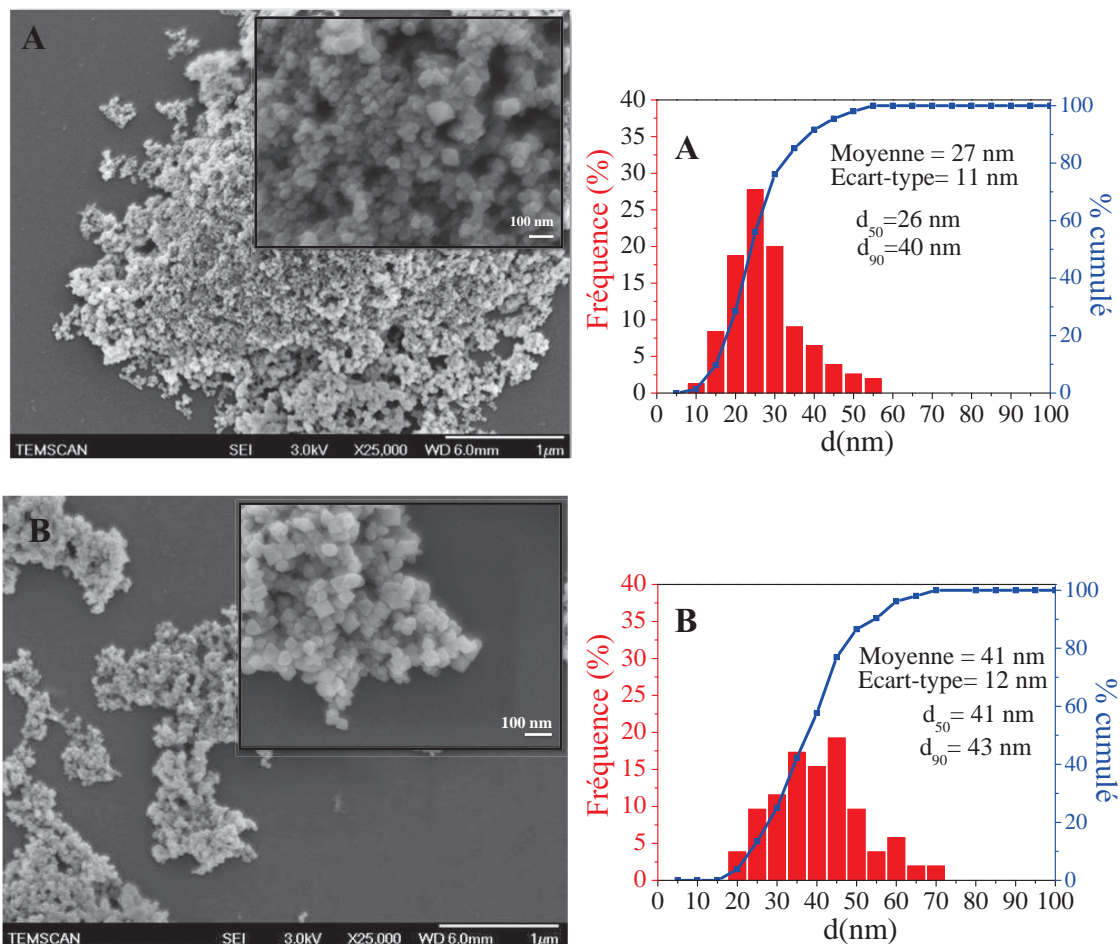


Figure 4 : Clichés de MEB et histogrammes des échantillons synthétisés à différentes vitesses d'introduction de la solution saline : A. vitesse d'introduction sur 30 min, B. vitesse d'introduction instantanée.

Les diffractogrammes de Rayons X des échantillons préparés selon les deux modes d'introduction (Figure 5) montrent que les particules cristallisent dans une structure de type spinelle  $Mn_3O_4$ . La taille des cristallites (Tableau 4) est du même ordre de grandeur dans les deux modes d'introduction. A noter que les tailles des cristallites correspondent presque exactement aux tailles de particules montrant le caractère monocristallin.

Nom du mélange	Vitesse d'introduction	Taille des cristallites (nm)
A	lente	$26 \pm 5$ nm
B	rapide	$30 \pm 7$ nm

Tableau 4 : Taille des cristallites en fonction de la vitesse d'introduction de la solution saline

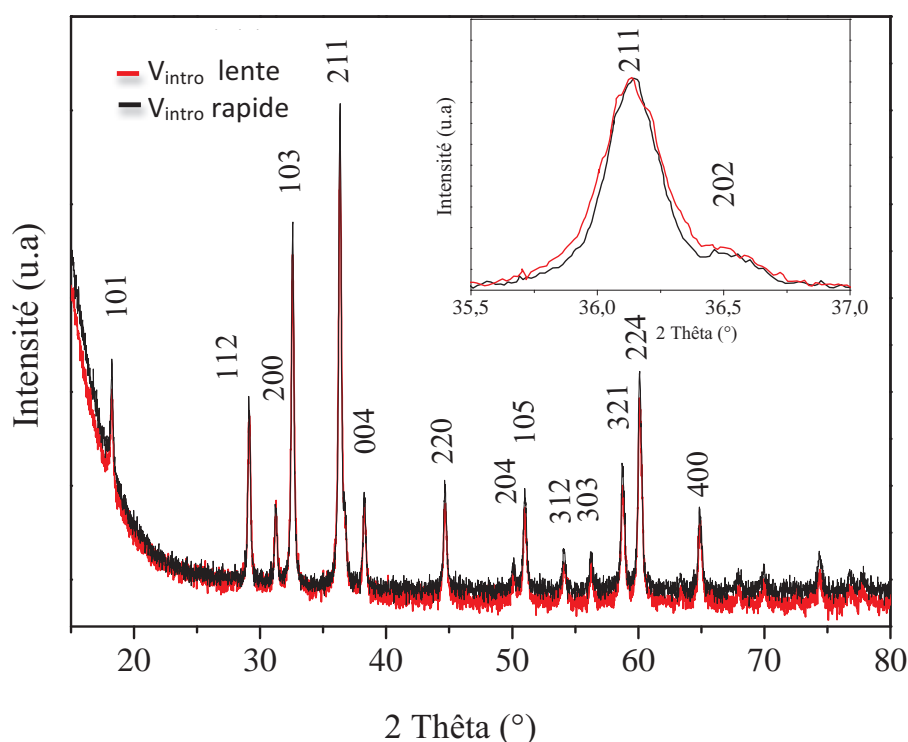


Figure 5 : Diffractogrammes de Rayons X des échantillons synthétisés à différentes vitesses d'introduction de solution saline : A. introduction sur 30 min (rouge), B. introduction instantanée (noir).

Contrairement à l'ajout quasi instantané, l'addition lente des sels métalliques dans la solution alcaline (goutte à goutte) permet un apport constant de matière sans modification brutale du pH de la solution alcaline, ni de création de zones d'hétérogénéité importante. Il s'ensuit une germination plus homogène. On aurait pu craindre cependant que l'introduction lente puisse favoriser la croissance. En effet un apport de matière régulier au cours du temps peut conduire à la croissance de germes préexistants. Il semblerait que l'utilisation d'un milieu dilué limite fortement ce phénomène de croissance.

*Dans le cas où le pH varie durant la synthèse, l'introduction lente permet l'obtention de particules de plus petite taille et monocristallines.*

#### II.4 Influence du pH

Les conditions de précipitation dépendent étroitement de la valeur du pH, qui gouverne à la fois la zone de stabilité de formation du précipité ainsi que la charge de surface des germes en croissance. Suivant la nature du cation métallique, de nombreux auteurs ont étudié l'influence du pH sur la structure cristalline [1] ainsi que sur la morphologie des particules.

Dans notre cas nous nous sommes limités à la comparaison de la taille des particules entre une précipitation à pH constant (pH≈12,3) et une précipitation à pH variable (pH final variant d'une unité par rapport au pH initial) avec une introduction rapide du sel de manganèse.

Le pH est maintenu constant par l'utilisation d'une quantité en base (LiOH) bien supérieure à la quantité nécessaire pour faire précipiter tout le manganèse. En effet, en utilisant LiOH comme base, on observe une asymptote de l'échelle de pH vers 12,3 quand la concentration en ions  $OH^-$  tend vers l'infini.

Les valeurs de sursaturations calculées répertoriées dans le tableau 5 montrent que la sursaturation est du même ordre de grandeur pour les deux conditions de pH.

Nom du mélange	pH	Sursaturation
A	variable	$2,3 \cdot 10^8$
B	constant	$6,8 \cdot 10^8$

*Tableau 5: Valeur de la sursaturation en fonction de la variation du pH au cours de la synthèse*

L'observation des clichés de MEB couplée à l'analyse statistique du diamètre des particules présentée par des histogrammes (Figure 6) montre une diminution de la taille des particules quand on passe d'un pH variable à un pH constant durant la synthèse.

La distribution en taille des particules et l'écart-type du diamètre des particules sont divisés par 2 quand on passe d'un pH variable à constant.

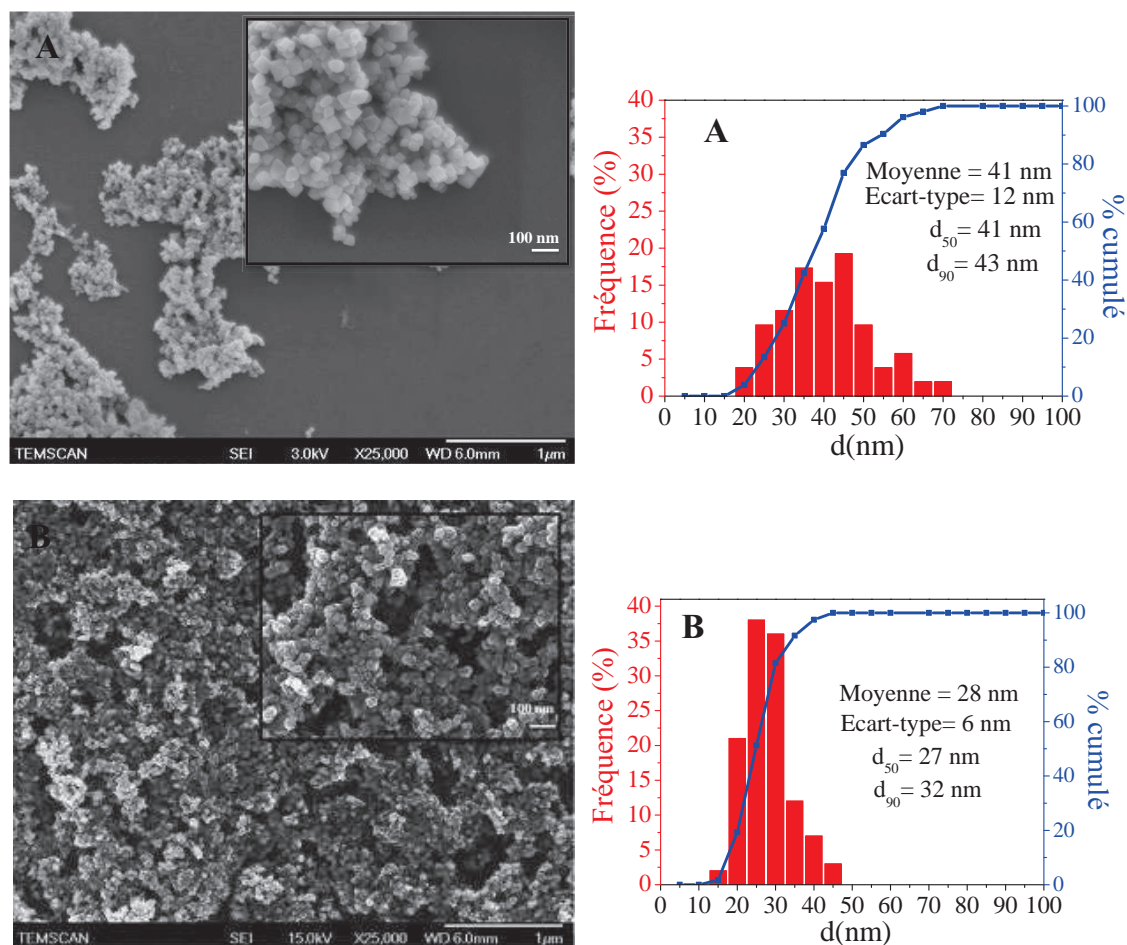


Figure 6 : Clichés de MEB d'échantillons issus de solution alcaline dont le pH évolue différemment au cours de la synthèse: A. pH solution alcaline variable, B. pH solution alcaline constant.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons préparés à des pH de solution alcaline dont l'un varie et l'autre non au cours de la précipitation (Figure 7) montrent que dans tous les cas on obtient la phase cristallisée  $Mn_3O_4$ . La taille des cristallites est du même ordre de grandeur dans les deux cas (Tableau 6).

Nom du mélange	pH	Taille des cristallites
A	variable	$30 \pm 7$ nm
B	constant	$26 \pm 6$ nm

Tableau 6: Taille des cristallites en fonction de la variation du pH au cours de la synthèse



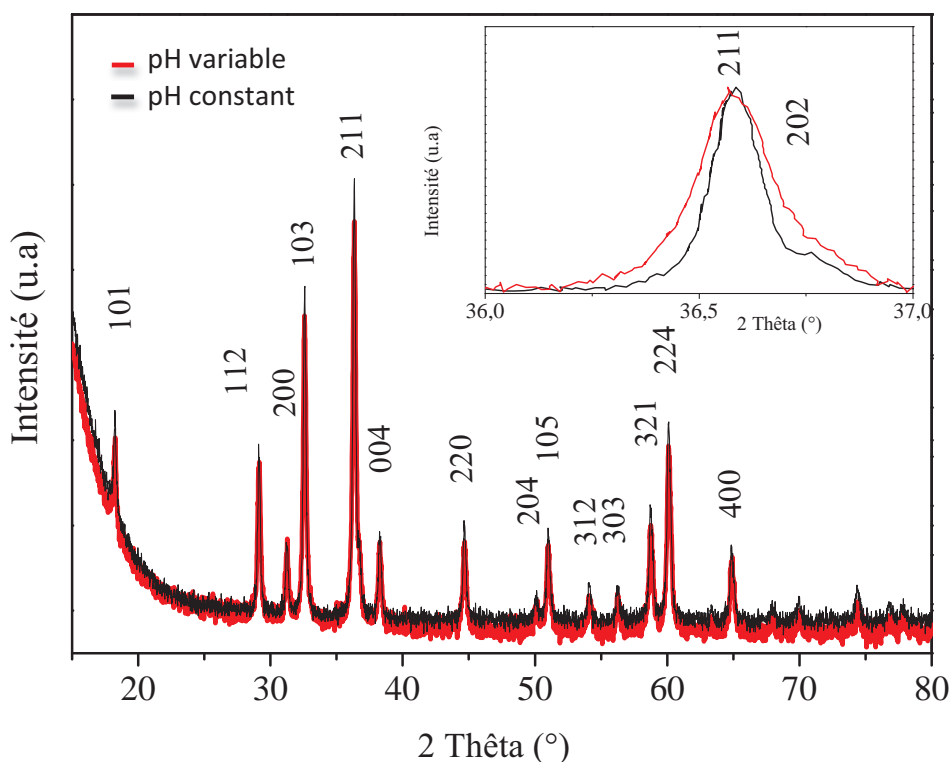


Figure 7 : Diffractogrammes de Rayons X des échantillons synthétisés à pH de solution alcaline qui évolue différemment au cours de la synthèse: a. pH solution alcaline variable (noir), b. pH solution alcaline constant (rouge).

L'utilisation d'un pH constant lors de la précipitation permet de limiter les zones d'hétérogénéités dans le mélange réactionnel favorisant ainsi des étapes de germination et de croissance homogènes. La distribution granulométrique en taille est alors plus serrée.

Pour garder un pH constant, la quantité de LiOH a été multipliée par 1,6. Il a été rappelé dans (voir chapitre I) que la croissance ainsi que le mûrissement d'Ostwald [9] peuvent être significativement ralentis, orientés selon certaines faces, voire bloqués par l'adsorption d'ions ou de molécules organiques, ce qui pourrait expliquer la diminution de la taille. Cependant, nous nous trouvons dans des conditions de dilution telles qu'il paraît difficile de croire à une influence de l'adsorption du lithium sur les mécanismes de précipitation.

***Un pH constant durant l'étape de précipitation favorise l'homogénéisation de la répartition de la sursaturation, de la mise en contact des réactifs ce qui conduit à la formation de particules plus homogènes en taille.***



## II.5 Influence de la température

L'influence de la température sur le nombre de germes créés en solution est souvent étudiée dans les phénomènes de précipitation de particules.

Suivant le choix de précurseurs, la concentration et le type de précipitation, les auteurs ont observé des résultats contradictoires : certains auteurs observent qu'une augmentation de la température provoque la diminution de la taille des particules [10] et d'autres constatent l'inverse [11].

Les conditions utilisées lors de cette étude sont les suivantes :

- *solution saline dans les conditions standards* : concentration de 0,3 mol/L pour un volume de solution de 100 mL ;
- *introduction rapide de la solution saline* : dispositif type entonnoir avec un débit de 5,5 L/s soit une introduction quasi-instantanée ;
- *milieu dilué* : volume de solution alcaline égal à 1400 mL qui correspond à une concentration en LiOH de 0,07 mol/L;
- *pH constant* : le pH est maintenu constant par l'utilisation d'une quantité en base en excès (0.1 mole de LiOH);
- *température de précipitation* : deux températures ont été utilisées à 25°C (mélange A) et 50 °C (mélange B).

L'observation des clichés de MEB couplée à l'analyse statistique du diamètre des particules présentée par des histogrammes (Figure 8) montre une augmentation de la taille des particules quand la température augmente. La distribution en taille des particules est unimodale pour les deux températures et l'écart-type du diamètre des particules est multiplié par 2 quand la température est doublée.

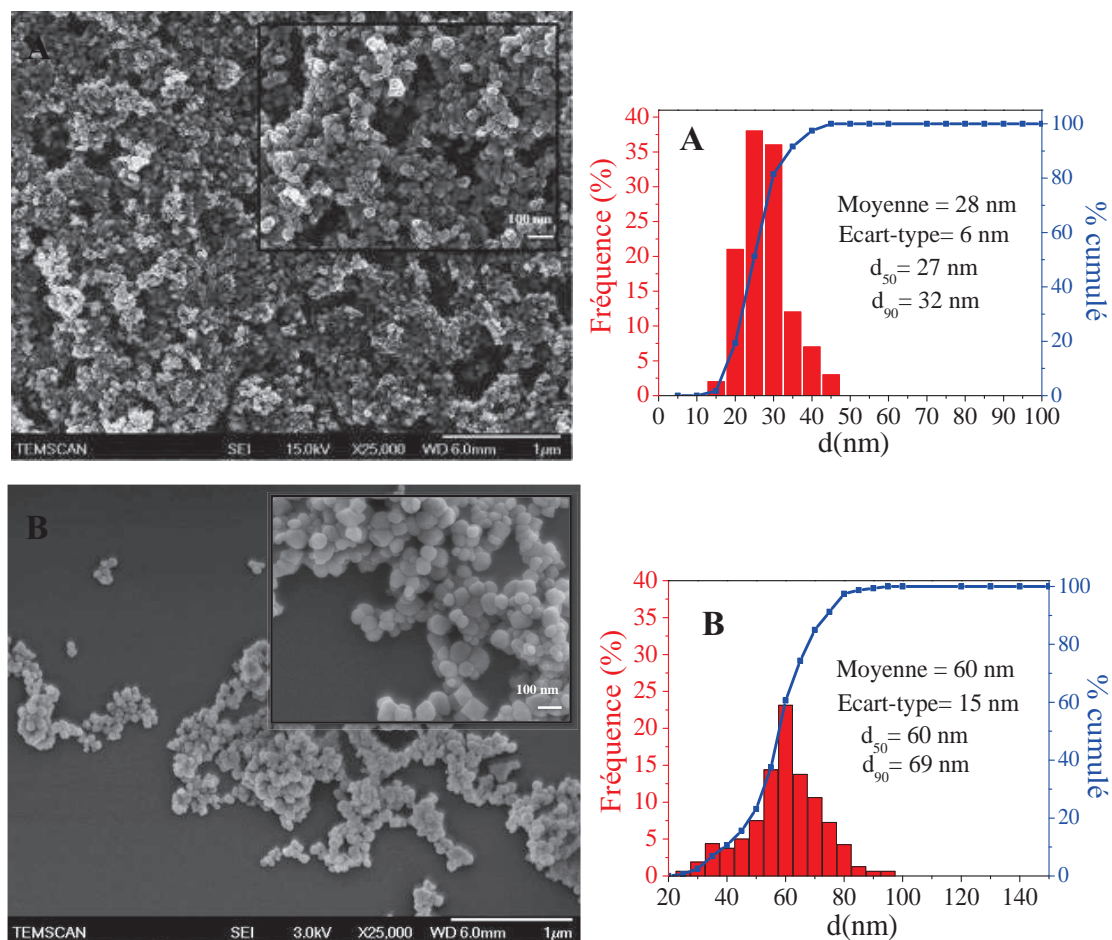


Figure 8: Clichés de MEB issus des synthèses à différentes températures de précipitations : A. température à 25°C, B. température à 50°C.

La Figure 9 montre les diffractogrammes de rayons X des échantillons synthétisés à températures différentes. Quelle que soit la température utilisée, la phase  $Mn_3O_4$  précipite. Les tailles des cristallites sont du même ordre de grandeur (Tableau 7).

Nom du mélange	T°C	Taille des cristallites
A	25°C	$36 \pm 9$ nm
B	50°C	$26 \pm 6$ nm

Tableau 7: Tailles des cristallites en fonction de la température de précipitation

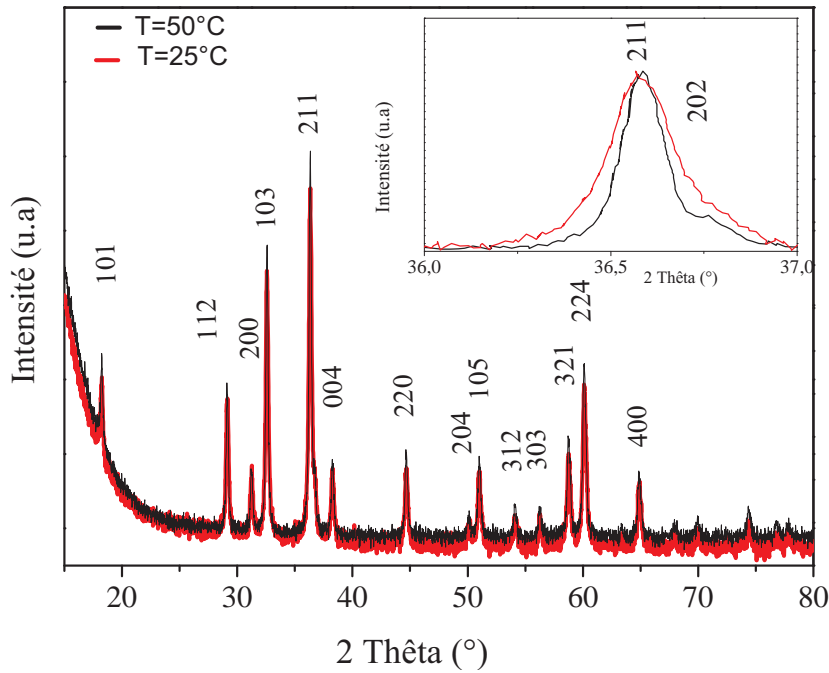


Figure 9: Diffractogrammes de rayons X des échantillons synthétisés pour des températures de solution alcalines différentes: Température de la solution alcaline 50°C (en noir) et Température de la solution alcaline 25°C° (en rouge).

Comme il a été présenté dans le chapitre I, la vitesse de germination dans le cas d'une nucléation homogène pour des germes sphériques s'écrit sous la forme suivante :

$$Vg = 16\pi n v^2 \frac{\sigma^2}{k^2 T^2 \ln S^2} \exp\left(-\frac{16\pi v^2}{3} \frac{\sigma^3}{k^3 T^3 \ln S^2}\right) \quad \text{Equation 8}$$

La vitesse de germination  $Vg$  évolue dans le même sens que la température ( $T$ ) et la sursaturation ( $S$ ) (Equation 8). Cependant, lors de l'augmentation de la température, la solubilité des espèces présentes en solution augmente, ce qui provoque une diminution de la sursaturation. Finalement, la vitesse de germination dépend de deux paramètres évoluant de manière opposée : la température et la sursaturation. Dans notre cas, deux hypothèses sont envisageables :

- le facteur prépondérant est l'augmentation de la solubilité qui induit une diminution de la sursaturation donc une augmentation de la taille des particules.

- le facteur prépondérant est l'augmentation de la mobilité des unités de croissance (UC).

On peut supposer que la variation de la sursaturation influe peu sur les mécanisme de

croissance et de germination. Le facteur prépondérant semble être donc lié à la mobilité des UC. En effet, la probabilité de rencontre entre un germe préexistant et des UC devient plus grande quand la température augmente, ce qui favorise l'étape de croissance. ***L'augmentation de la température conduit à des particules de plus grandes tailles : ceci est lié probablement à l'augmentation de la diffusion des unités de croissance dans la solution.***

## II.6 Influence de la constante diélectrique

De nombreux auteurs ont montré que la modification de la constante diélectrique pouvait modifier le nombre de germes créés ainsi que la morphologie des particules [3,7]. La solubilité des espèces dans le milieu est directement liée à la valeur de la constante diélectrique et modifie donc la valeur de la sursaturation.

Pour cette étude, nous avons choisi de modifier la constante diélectrique du milieu en utilisant un mélange eau-éthanol. A titre de comparaison, un mélange dont le solvant n'est constitué que d'eau distillée est également utilisé.

Les conditions de cette étude sont les suivantes :

- *solution saline dans les conditions standards* : concentration de 0,3 mol/L pour un volume de solution de 100 mL.
- *introduction rapide de la solution saline* : dispositif type entonnoir avec un débit de 5,5 L/s soit une introduction quasi-instantanée.
- *pH constant* : le pH est maintenu constant par l'utilisation d'une quantité en base en excès (0.1 mole de LiOH)
- *température de précipitation* : 25°C
- *milieu dilué* : volume de solution alcaline égal à 1400 mL qui correspond à une concentration en LiOH de 0,07 mol/L. Trois expériences ont été réalisées avec des solvants à compositions différentes : Mélange A (mélange témoin), l'eau distillée est l'unique solvant. Mélange B, l'eau distillée est remplacée par un mélange eau/éthanol avec un rapport volumique 80/20. Mélange C, le solvant est constitué d'un rapport volumique eau/éthanol de 60/40.

L'observation microscopique couplée à l'étude statistique sur la répartition des diamètres moyens des particules (Figure 10) montre une diminution de la taille des particules lorsque la constante diélectrique diminue, c'est à dire lorsque la teneur en éthanol dans le volume de solvant de la solution alcaline augmente. Les valeurs de constante diélectrique évoluent de

80,37 à 25°C pour le mélange contenant uniquement de l'eau jusqu'à 60,55 à 25°C pour un mélange volumique éthanol/eau de 40 /60.

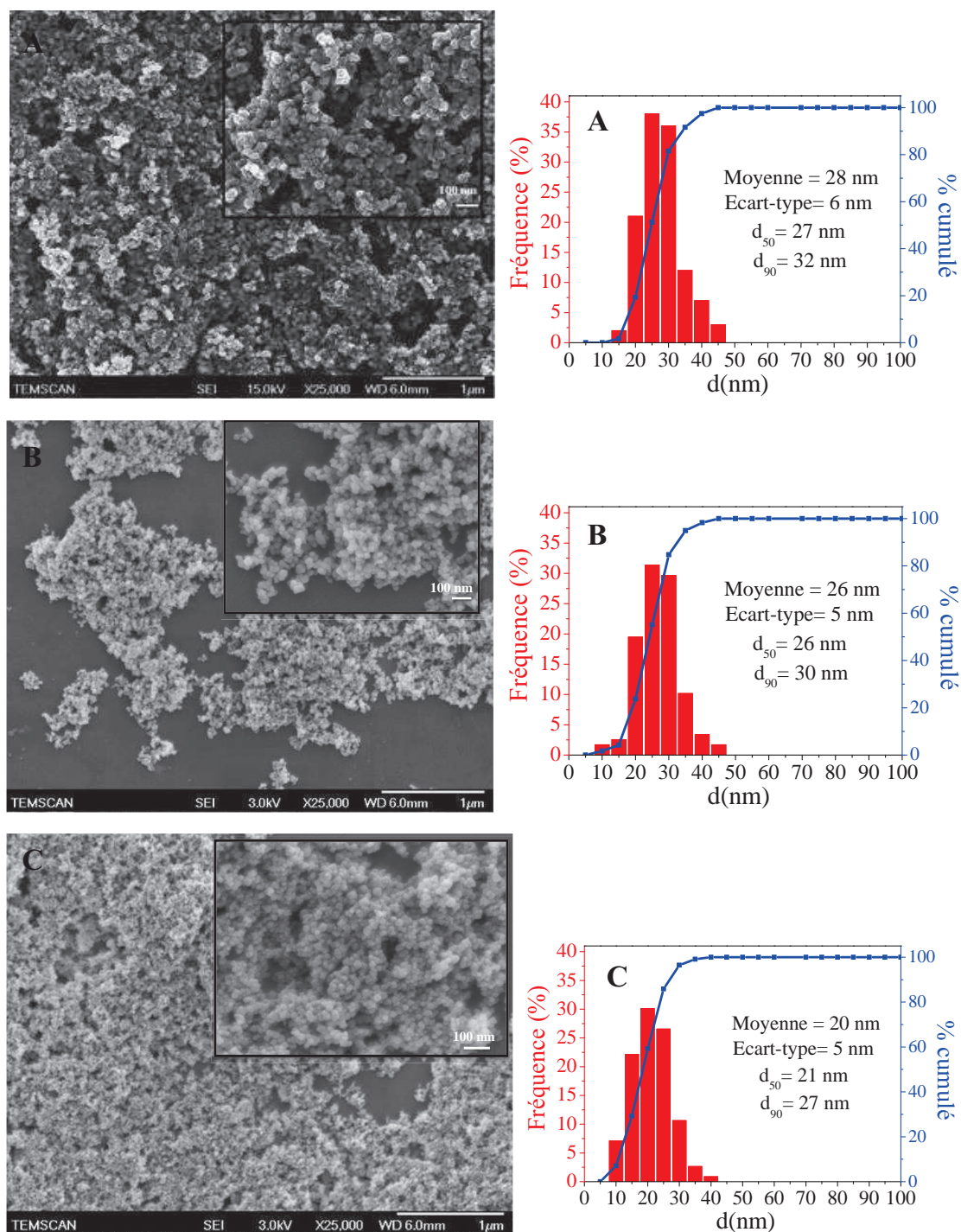


Figure 10 : Clichés de MEB obtenus avec différentes valeurs de constantes diélectriques du solvant : A. solvant de la solution alcaline 100%v Eau, B. solvant de la solution alcaline avec un mélange Ethanol/Eau 20/80 %v, C. solvant de la solution alcaline avec un mélange Ethanol/Eau 40/60 %v



La Figure 11 montre les diffractogrammes de rayons X des poudres obtenues lors des synthèses avec des valeurs différentes de constante diélectrique. L'influence de la constante diélectrique n'a qu'un effet très minime sur la cristallisation de l'oxyde  $Mn_3O_4$ . La taille des cristallites est donnée dans le Tableau 8 :

Nom du mélange	solvant (%v)	Taille des cristallites (nm)
A	eau (100)	$26 \pm 6$
B	eau/éthanol (20/80)	$24 \pm 5$
C	eau/éthanol (40/60)	$21 \pm 5$

Tableau 8: Taille des cristallites en fonction de la nature du solvant utilisé

Ces résultats montrent que la taille des cristallites est équivalente à la taille des particules. L'analyse par DRX confirme l'évolution de la taille des particules observées à l'aide des clichés MEB-FEG avec une diminution de la taille des particules quand la constante diélectrique diminue.

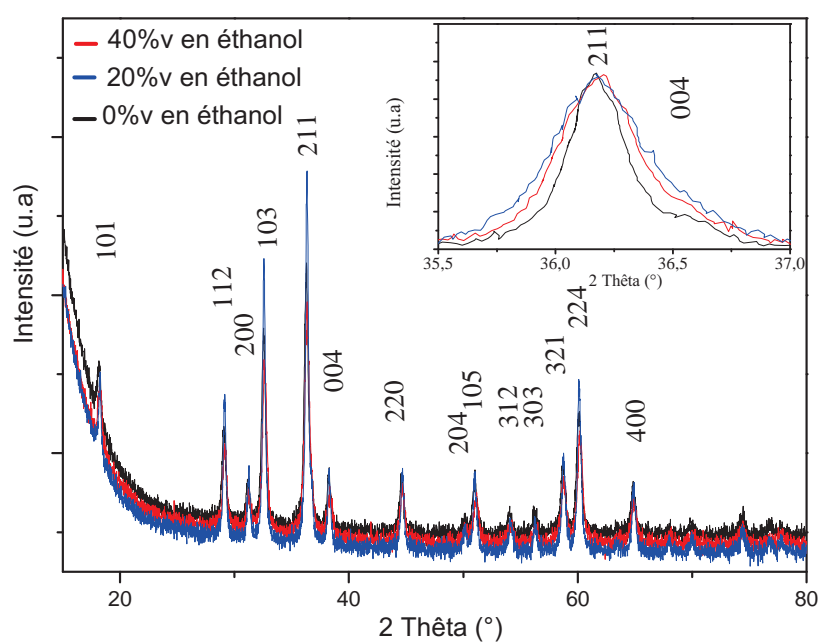


Figure 11 : Diffractogrammes de Rayons X des échantillons synthétisés avec différentes valeurs de constantes diélectriques du solvant : A. solvant de la solution alcaline 100%v Eau (en noir), B. solvant de la solution alcaline avec un mélange Ethanol/Eau 20/80 %v, C (en rouge). Solvant de la solution alcaline avec un mélange Ethanol/Eau 40/60 %v (en bleu).

Une variation de la constante diélectrique de la solution entraîne la modification des forces d'attractions entre deux ions de signes opposés, selon la loi de Coulomb:

$$f = \frac{q_{anion}q_{cation}}{4\pi\epsilon r^2} \quad \text{Equation 9}$$

L'éthanol est un solvant avec une constante diélectrique et un moment dipolaire plus faibles que celles de l'eau, ce qui entraîne une diminution de la solubilité des espèces et par conséquent une augmentation de la sursaturation.

Lors de la substitution de l'eau par un mélange eau/éthanol comme solvant dans la solution alcaline, la solubilité de l'agent précipitant LiOH et du précurseur  $MnSO_4 \cdot H_2O$  diminuent et la sursaturation du milieu augmente.

***L'abaissement de la constante diélectrique conduit à la formation de particules de plus petites tailles, qui est dû à une diminution de la solubilité des espèces en solution et à l'augmentation de la sursaturation.***

## II.7 Conclusion sur l'influence des paramètres de précipitation étudiés

A partir de cette étude expérimentale, différents facteurs susceptibles d'influencer la précipitation de l'oxyde  $Mn_3O_4$  ont été mis en évidence et résumés dans le tableau 9. Selon les conditions hydrodynamiques du système (vitesse d'introduction de la solution saline), le choix du solvant (constante diélectrique), la concentration de la solution alcaline (pH, dilution) et la température de la solution alcaline, différentes tailles et distributions granulométriques de particules d'oxyde  $Mn_3O_4$  ont été observées.

PARAMETRE ETUDIE	INFLUENCE DU PARAMETRE	CONDITION OPTIMALE DE PRECIPITATION
Dilution	Dilution $\nearrow$ => Diffusion UC $\searrow$ => croissance $\searrow$	Dilution élevée
Vitesse d'introduction (milieu dilué)	Introduction lente => $\searrow$ taille des particules	Vitesse d'introduction lente
Constante diélectrique	$\epsilon$ $\searrow$ => Solubilité $\searrow$ => S $\nearrow$ => croissance $\searrow$	constante diélectrique faible
pH	pH constant => $\searrow$ Hétérogénéités => granulométrie + serrée	pH constant
Température	T $\nearrow$ => Diffusion UC $\nearrow$ => croissance $\nearrow$	T ambiante

Tableau 9 : Influence des paramètres de précipitation sur la taille et la distribution en taille de particules d'oxyde  $Mn_3O_4$

## II.8 Mécanisme de précipitation et de croissance de l'oxyde $Mn_3O_4$

Lors de la précipitation, les étapes de formation d'hydroxydes ou d'oxydes peuvent être complexes. En effet, une phase intermédiaire amorphe peut apparaître puis se transformer ou non en une espèce cristallisée durant l'étape de mélange des solutions. Il se peut aussi que la phase amorphe se transforme par un processus de dissolution suivie de recristallisation durant l'étape de mûrissement d'Ostwald selon la solubilité de l'espèce précipitée. L'ensemble de ces processus est intimement lié à la valeur du pH. Le contrôle du pH est une condition nécessaire pour des particules homogènes de petites tailles.

Pour étudier le mécanisme de précipitation de l'oxyde  $Mn_3O_4$  suivant notre protocole de synthèse, un temps de mûrissement de quelques secondes a été testé. Dans cette expérience l'introduction des sels dans la base est instantanée, en milieu dilué (V solution alcaline = 14 \* V solution saline) et pour une concentration en base telle que l'ajout de la solution saline ne modifie pas le pH initial.

L'analyse des diffractogrammes de Rayons X (Figure 12) montre que la phase précipitée pour un temps de mûrissement de quelques secondes correspond à  $Mn_3O_4$  cristallisé. De plus les clichés de MEB confirment la présence d'un seul type de morphologie de particules.



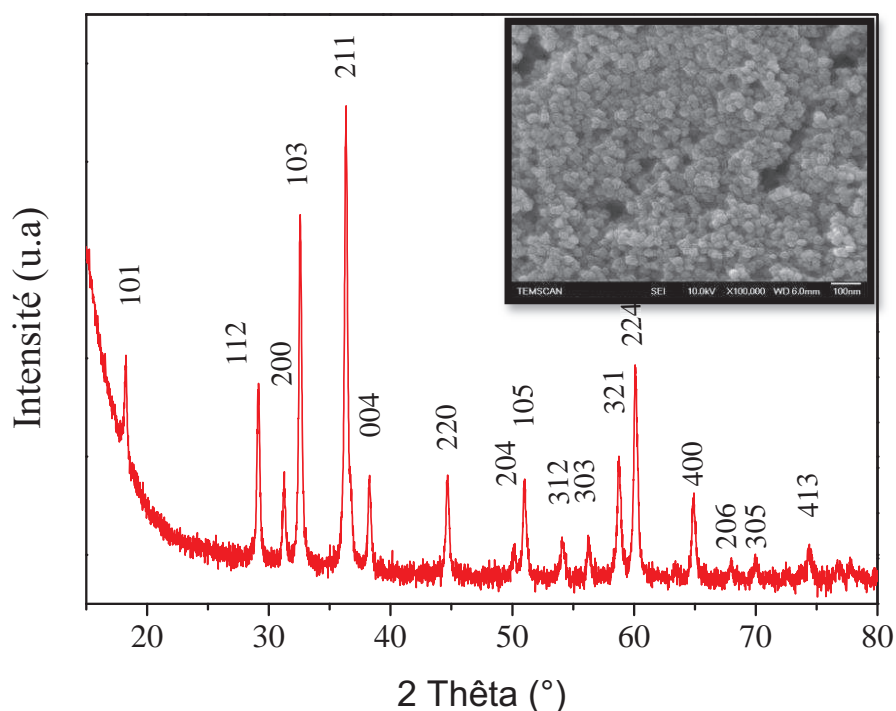


Figure 12 : Diffractogramme de Rayons X et cliché de MEB pour un temps de mûrissement de quelques secondes.

Dans notre cas, la réaction ne passe pas par des étapes de dissolution-recristallisation d'espèces formées car le précipité obtenu « sans mûrissement » est déjà cristallisé et présente la morphologie finale attendue.

Lors de l'apport quasi instantané de la solution saline dans la solution basique, les fortes sursaturations engendrées aux interfaces créent de nombreux germes favorisant la germination au dépend de la croissance. De plus l'utilisation d'un milieu dilué limite la diffusion des unités de croissance (UC) limitant ainsi la croissance des germes formés.

## II.9 Mise en place d'un protocole standard de synthèse de nanoparticules

A partir de l'étude sur la précipitation de  $Mn_3O_4$ , un protocole standard d'élaboration de nanoparticules a été appliqué pour la synthèse d'oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) et de nanoparticules d'oxyde de cuivre  $Cu_2O$ .

Les conditions fixées pour la synthèse des composés sont les suivantes :

-conditions hydrodynamiques du mélange : La solution saline est introduite rapidement à l'aide d'un entonnoir à une vitesse de 5,5 L/s au centre de la solution alcaline. Le système est agité à une vitesse de 300 tr/min à l'aide d'une pâle à deux branches.

-concentration en ions : La concentration de solution saline est fixée à 0,3M pour un volume de 100 mL d'eau distillée et les précurseurs métalliques sulfates sont utilisés. La concentration de la solution alcaline LiOH est fixée à 0,045 M pour un volume de 1400 mL d'eau distillée afin d'être à la fois en milieu dilué (le volume de la solution alcaline vaut 14 fois celui de la solution saline) et de garder un pH basique constant à  $12,3 \pm 0,1$  lors de l'introduction de la solution saline.

### Remarques :

Nous avons choisi une introduction rapide de la solution saline, car les résultats montrent que si le pH reste constant dans des conditions de dilution élevée (ce qui est le cas), la taille des particules,  $27,8 \pm 6$  nm, est adaptée à la mise en suspension des particules.

Nous n'utiliserons pas un mélange eau-éthanol car la diminution de la taille des particules est négligeable par rapport à une précipitation en milieu aqueux et ne justifie pas l'utilisation de grand volume d'éthanol pour la synthèse.

-conditions de mûrissement et de lavages : le temps de mûrissement est fixé à 30 min, suivi des étapes de lavage et de centrifugation réalisées de manière à minimiser à la fois la conductivité des eaux de lavages et la quantité de matière perdue lors des lavages.

## Conclusion

Une étude détaillée sur l'influence des paramètres de précipitation de  $Mn_3O_4$  en solution a permis de diviser la taille des particules par un facteur 16. Des particules de taille d'environ 20 nm, monocristallines, monodisperses, et isotropes ont pu être obtenues par l'adaptation des propriétés physico-chimiques du milieu aqueux et des conditions hydrodynamiques de mélanges des réactifs.

Cette étude a permis également d'identifier les paramètres clés intervenant durant les processus de précipitation pour l'obtention de particules de plus petites tailles.

Outre le facteur sursaturation, la diffusion des unités de croissance (UC) dans la solution joue un rôle primordial sur la croissance des particules et donc sur leur taille finale. De plus, un pH constant lors de la mise en contact des réactifs favorise une bonne répartition de la sursaturation, permettant l'obtention de particules de granulométrie plus serrées. Par ailleurs, cette étude a pu mettre en évidence le mécanisme de cristallisation direct des particules de  $Mn_3O_4$  en solution. Le passage par des phénomènes de dissolution-recristallisation de composés amorphes n'est pas observé.

Une précipitation par mélange rapide de réactifs, à l'ambiante, en milieu dilué, avec des fortes sursaturations des réactifs et un pH constant (adapté à la formation de l'oxyde), permet l'obtention de nanoparticules de  $Mn_3O_4$  de granulométrie serrée. A partir des résultats obtenus pour la précipitation de  $Mn_3O_4$ , un protocole standard de précipitation a été élaboré en vue d'étendre la synthèse de nanoparticules à des compositions de structure spinelle où le manganèse est partiellement ou totalement substitué par du cobalt (compositions du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x \leq 3$ )). Ce protocole pourra aussi s'appliquer comme étape intermédiaire à la synthèse de nanoparticules de  $Cu_2O$ .

### Références bibliographiques:

- [1] J.P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, O. Durupthy, D. Portehault, Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry, *C. R. Chimie*, Vol. 13, **2010**, 40–51.
- [2] A.E Nielsen, Kinetics of precipitation, *Ed Pergamon Press*, Oxford, **1964**.
- [3] M.P. Buron, Elaboration, caractérisations structurale et morphologique, propriétés magnétiques de pigments composites : ferrite de cuivre-magnétite, ferrite de cobalt-magnétite, *Université de Toulouse en Science et Génie des Matériaux*, **1996**.
- [4] A. Mersmann, Crystallization Technology Handbook . New York Basel Hong Kong: *Marcel Dekker, Inc.*, **1995**.
- [5] A S. Myerson, Handbook of Industrial Crystallization, second edition, *Elsevier Science & Technology Books*, **2001**.
- [6] Pourbaix, Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C, *Gauthier-Villars & Cie*, Paris, **1963**.
- [7] A.G. Walton, Principles of precipitation of fine particles, Ed. Parfitt G.D., **1969**, 175-220.
- [8] J.I. Langford and A.J.C. Wilson, Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, *J. Appl. Cryst.* Vol. 11, **1978**, 102-113.
- [9] M.Kahlweit, Ostwald ripening of precipitates, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 5, **1975**, 1-35.
- [10] J.W Mullin, M.M Osman, The nucleation and precipitation of nickel ammonium sulphate crystals from aqueous solution, *Kristall und technik*, Vol. 8(4), **1973**, 471-81.
- [11] E.Kirkova, M. Djarova, T. Kazazian, On the kinetics of cristallization of zinc oxalate. IV. Effect of temperature and composition of the system , *Godishi na Sofinjskia Universitet, Himiceski Fakultet*, Vol. 69(2), **1974**, 191-203.

## CHAPITRE IV

SYNTHESE DE NANOPARTICULES  
DE  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ) ET DE  
 $\text{Cu}_2\text{O}$



## Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse de nano-oxydes simples et mixtes à structure monophasée. La synthèse d'oxydes mixtes est rendue difficile à cause de différents facteurs tels que la nature des cations (taille, valence) ainsi que la stabilité thermique de certaines phases. En effet, selon le type d'oxyde, lors de la substitution même partielle d'un cation par un autre, des changements importants de propriétés physiques peuvent intervenir. Les facteurs clés tels que la valence des cations, la taille et la morphologie des particules ainsi que la structure cristalline, sont d'autant plus importants suivant les domaines d'applications recherchés. Au chapitre III, nous avons vu que pour favoriser la stabilisation de dispersions colloïdales d'oxydes, une morphologie isotrope est préférable, alors que pour des applications en catalyse hétérogène, une morphologie anisotrope sera préférentiellement recherchée afin d'avoir une grande surface spécifique et une porosité élevée.

De nombreuses études ont démontré qu'en catalyse hétérogène, l'oxyde simple ainsi que les oxydes de métaux de transition avaient une excellente activité pour l'oxydation totale du monoxyde de carbone (CO) et des hydrocarbures [1, 2]. L'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de type spinelle, est décrit comme le meilleur catalyseur pour l'oxydation du CO [2, 3] ainsi que pour l'oxydation totale des hydrocarbures [4, 5].

Ce chapitre se découpera en trois parties, en fonction du système étudié. Pour chaque partie, la synthèse de nanoparticules se fait en utilisant le protocole standard décrit au chapitre III.

Dans un premier temps, je décrirai l'étude du système  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ainsi que son intermédiaire réactionnel  $\text{CoOOH}$ , puis ensuite je développerai le système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ) pour finir par l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Dans chacune des parties, une étude structurale, microstructurale ainsi que la stabilité thermique sera abordée.

### I. Synthèse de nanoparticules de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Dans le cadre de la synthèse de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  réalisée à partir des conditions standards de précipitation décrites au chapitre III, nous utiliserons, uniquement pour cette composition, deux précurseurs différents : le nitrate et le sulfate de cobalt. En effet, le soufre est connu comme étant un poison pour l'oxydation de composés organiques volatiles en catalyse hétérogène.

## I.1 Caractérisations structurales de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et de ses intermédiaires réactionnels

### I.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X à température ambiante

A l'issue de la précipitation, une phase unique est obtenue pour l'utilisation des deux sels métalliques de nitrates et sulfates de cobalt (Figure 1). Elle correspond à la phase  $\beta$ -hydroxyde  $\text{Co}(\text{OH})_2$  qui cristallise dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace  $P\bar{3}m1$  (n° 164) et exprimée dans le système hexagonal. Les conditions de synthèse utilisées ne permettent donc pas d'obtenir directement la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à l'issue de la précipitation. Xu et al [6] ont pu obtenir des nanocubes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en milieu aqueux concentré en nitrates ( $\text{NaNO}_3$ ) par chauffage à reflux à  $95^\circ\text{C}$ . Sur cette base, des tests de reflux à  $100^\circ\text{C}$  ont été réalisés sur des temps allant de 1 à 24 heures ; ces tests n'ont pas permis d'obtenir la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en solution. Le reflux ne sera donc pas employé pour cette composition.

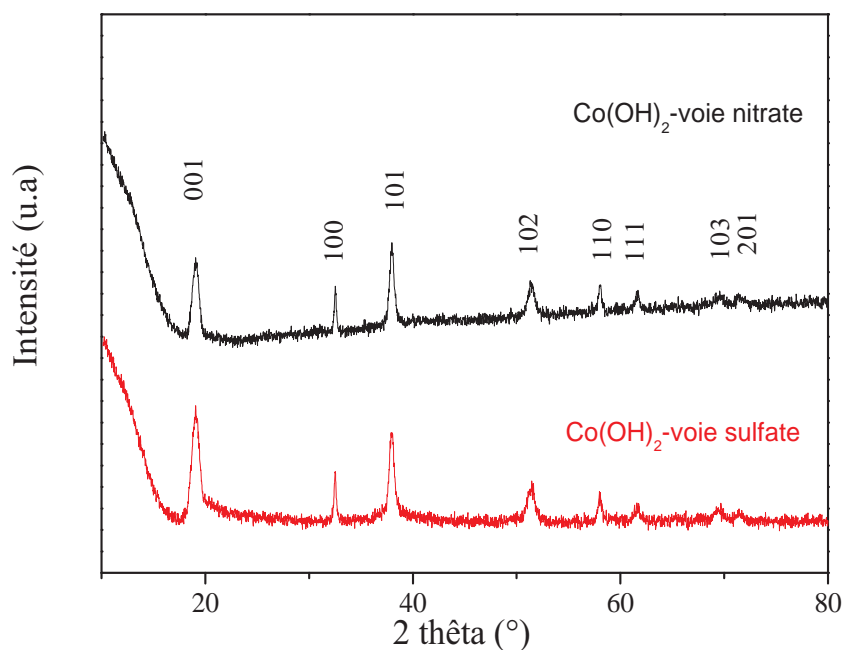


Figure 1 : Diffractogrammes de Rayons X de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  synthétisés à partir de précurseurs sulfates (en bas) et de précurseurs nitrates (en haut) à l'issue de la précipitation.

Les paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) ainsi que les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des trois premiers pics à bas angles ont été obtenus après affinements des diffractogrammes de Rayons X, ceci à l'aide du logiciel Fityk. Les données sont présentées dans le tableau 1.



Référence	$a$ (nm)	$c$ (nm)	D_001 (nm)	D_100 (nm)	D_101 (nm)
précurseur nitrate	0,318	0,466	9,5	40,2	16,2
précurseur sulfate	0,318	0,465	9,3	45,6	17,4

*Tableau 1: Paramètres de maille et largeurs à mi-hauteur déterminés après affinement à l'aide du logiciel Fityk pour les composés  $\text{Co}(\text{OH})_2$  synthétisés à partir de précurseurs nitrates et sulfates*

Les paramètres de maille obtenus sont proches de ceux répertoriés dans la littérature ( $a = 0,317$  et  $c = 0,464$  nm [fiche JCPDS 01-074-1057]).

Une différence significative entre les largeurs des pics d'indices (001) et (100) est observée (Tableau 1), ce qui indique une anisotropie dans la forme des cristallites.

La Figure 2 présente les diffractogrammes de Rayons X des échantillons synthétisés à partir de précurseurs sulfates et nitrates après 24 h de séchage sous air et à température ambiante. Un changement de phase est observé quel que soit le précurseur utilisé. Dans les deux cas, l'hydroxyde  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  se transforme en une phase  $\text{CoOOH}$ . Ce composé cristallise dans une structure rhomboédrique (réseau hexagonal) et son groupe d'espace est  $R\text{-}3m$  (n° 166).

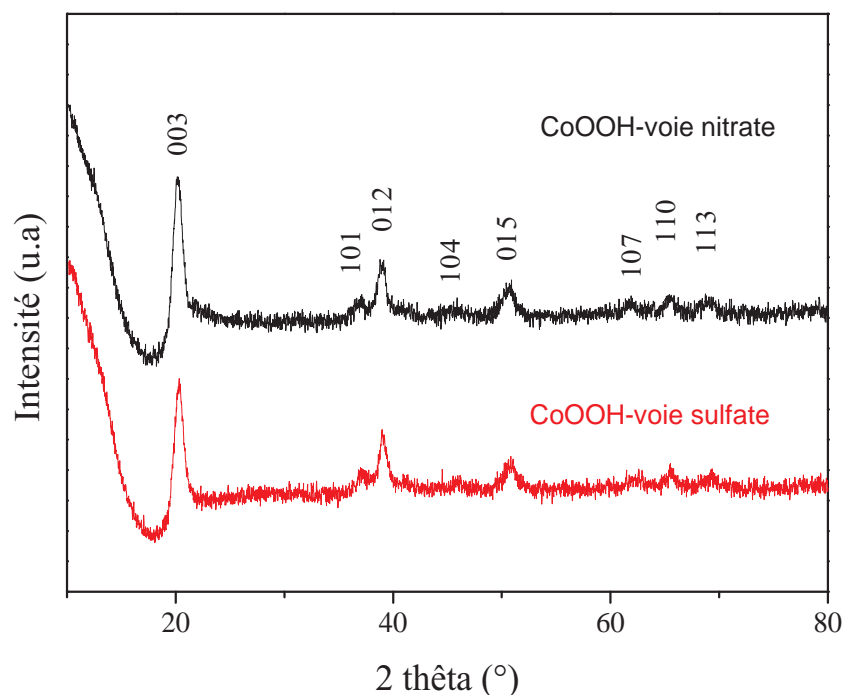


Figure 2 : Diffractogrammes de Rayons X des échantillons de  $\text{CoOOH}$  synthétisés à partir de précurseurs sulfates (en bas) et de précurseurs nitrates (en haut) après 24 h de séchage sous air à température ambiante.

Comme pour les composés hydroxydes, les paramètres de maille et les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de trois pics ont été obtenus après affinements des diffractogrammes de Rayons X à l'aide du logiciel Fityk. Les données sont présentées dans le tableau 2 :

Référence	$a$ (nm)	$c$ (nm)	D_003 (nm)	D_012 (nm)	D_015 (nm)
précurseur nitrate	0,286	1,324	7,6	6,4	5,8
précurseur sulfate	0,286	1,326	9,4	9	7,3

Tableau 2: Paramètres de maille et largeurs à mi-hauteur déterminés après affinement à l'aide du logiciel Fityk pour les composés  $\text{CoOOH}$  synthétisés à partir de précurseurs nitrates et sulfates

Les paramètres de maille sont proches de ceux reportés dans la littérature ( $a = 0,285$  et  $c = 1,315$  nm (carte JCPDS 01-073-1213).

Les composés  $\text{CoOOH}$  (Tableau 2) présentent une anisotropie des cristallites plus faible que pour les composés  $\beta\text{-Co(OH)}_2$ . En effet, la largeur à mi-hauteur des pics d'indice (003), (012) et (015) est comprise entre 5,8 et 7,6 nm pour le composé  $\text{CoOOH}$  alors qu'elle est comprise entre 9,5 et 40,2 nm pour les composés  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  selon les pics d'indice (001), (101) et (100) pour un précurseur nitrate. Des résultats similaires sont observés pour des précurseurs de sulfates.

### I.1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X en température

L'évolution structurale de la phase  $\text{CoOOH}$ , pour les deux précurseurs, est réalisée dans une gamme de température variant de  $100^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$  avec l'enregistrement d'un diffractogramme tous les  $25^\circ\text{C}$ .

Les Figures 3 et 4 décrivent respectivement l'évolution structurale en fonction de la température des composés  $\text{CoOOH}$  synthétisés à partir de nitrates et de sulfates.

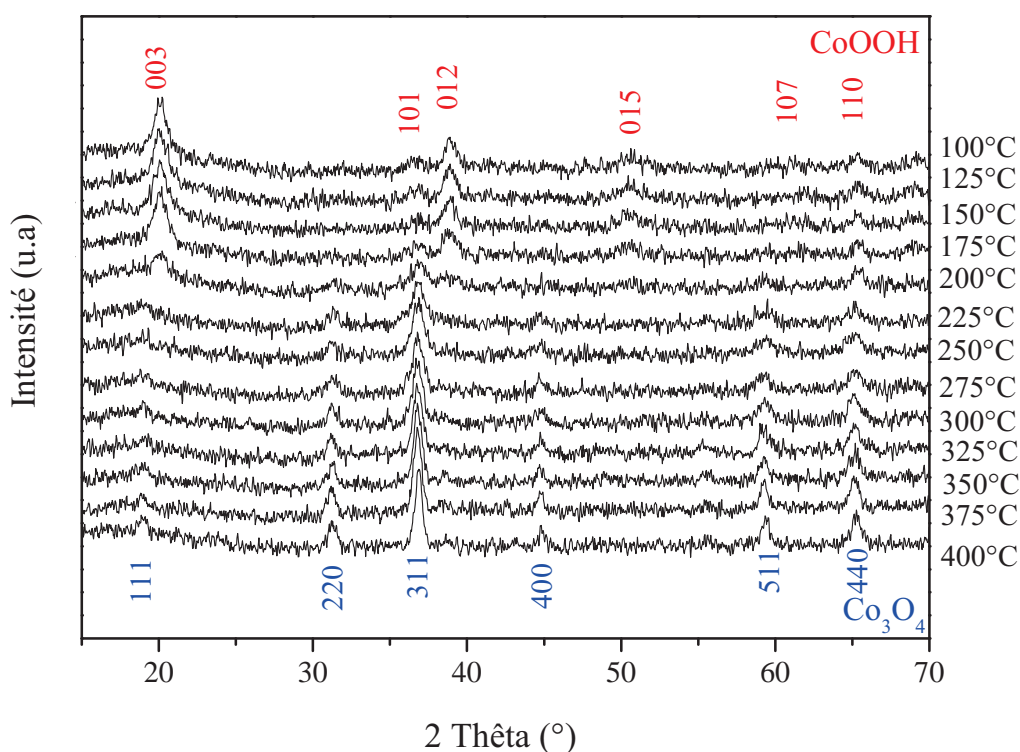


Figure 3 : Evolution structurale, en fonction de la température, des composés  $\text{CoOOH}$  synthétisés à partir de nitrates

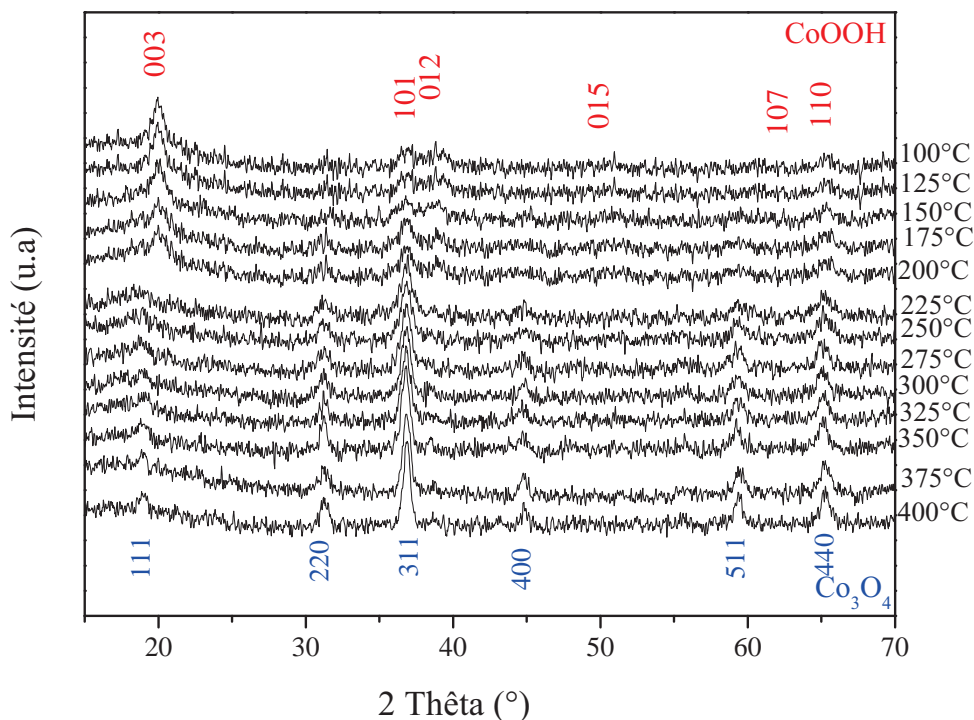


Figure 4 : Evolution structurale, en fonction de la température, des composés  $\text{CoOOH}$  synthétisés à partir de sulfates

Les diffractogrammes de Rayons X en température mettent en évidence la disparition du pic (003) de la structure  $\text{CoO}(\text{OH})$  (pic le plus intense pour cette structure) entre 200 et 225 °C, tandis que le pic (220), caractéristique de la structure  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , est observé à partir de 200 °C quel que soit le précurseur utilisé. La transformation de phase  $\text{CoO}(\text{OH})$  est terminée à 225°C sous air pour les deux précurseurs.

## I.2 Caractérisations microstructurales de $\text{CoOOH}$ et de $\text{Co}_3\text{O}_4$

### I.2.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) de $\text{CoOOH}$

La Figure 5 montre les clichés de MEB-FEG des composés  $\text{CoOOH}$  formés à partir de précurseurs nitrates (clichés a et c) et à partir de précurseurs sulfates (clichés b et d) à différents grossissements.

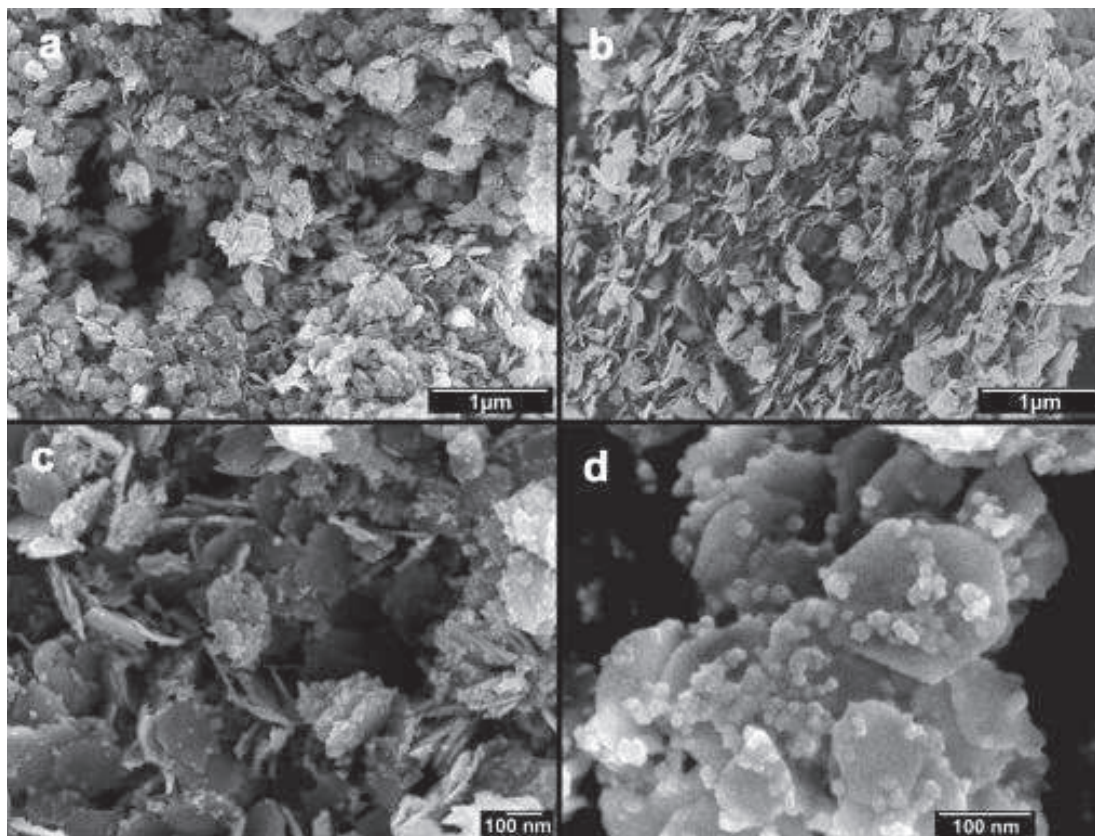


Figure 5 : Clichés de MEB-HR des composés de  $\text{CoOOH}$  formés à partir de précurseurs nitrates (clichés a et c) et de précurseurs sulfates (clichés b et d)

Les clichés de MEB montrent la formation de nanoplaquettes agrégées (formation d'un réseau poreux) de forme et taille similaires, quel que soit le précurseur utilisé (Figures 5a et 5b). Cela montre que l'utilisation d'un milieu dilué lors de la synthèse minimise l'influence de l'anion du précurseur sur la croissance des particules. La morphologie type nanoplaquette est similaire aux nano-dics de  $\text{CoO}(\text{OH})$  préparés par Yang et al [7]. Les clichés de MEB à plus forts grossissements (Figure 5c et 5d) nous renseignent dans un premier temps sur la morphologie et la taille des nanoplaquettes. La morphologie est hexagonale comme le système dans lesquelles elles cristallisent et leurs tailles sont comprises entre 50 et 200 nm, pour une épaisseur de 10 à 15 nm. Ces clichés révèlent aussi la présence d'un autre type de particules de taille comprise entre 15 et 20 nm en diamètre, avec des morphologies paraissant plus hexagonales que sphériques. Enfin, on peut remarquer qu'une grande partie de ces petites particules sont attachées aux nanoplaquettes à différents endroits. Ce système à deux morphologies limite le taux de compactage des nanoplaquettes et contribue fortement à la diminution de la porosité des agrégats.



### I.2.2 Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) de $\text{CoOOH}$

Les clichés de MET-HR (Figure 6a et 6b) nous donnent des informations complémentaires sur la nature cristalline des petites particules et des nanoplaquettes. L'édifice des nanoplaquettes semble être lié à un phénomène d'agglomération orientée de nanocristallites primaires intervenant durant le processus de précipitation, comme cela a pu être observé par Penn [8]. Les petites particules hexagonales situées autour des nanoplaquettes sont nanocristallines quel que soit le précurseur utilisé. La présence des petites particules pourrait être liée à un phénomène de dissolution re-précipitation intervenant durant la précipitation.

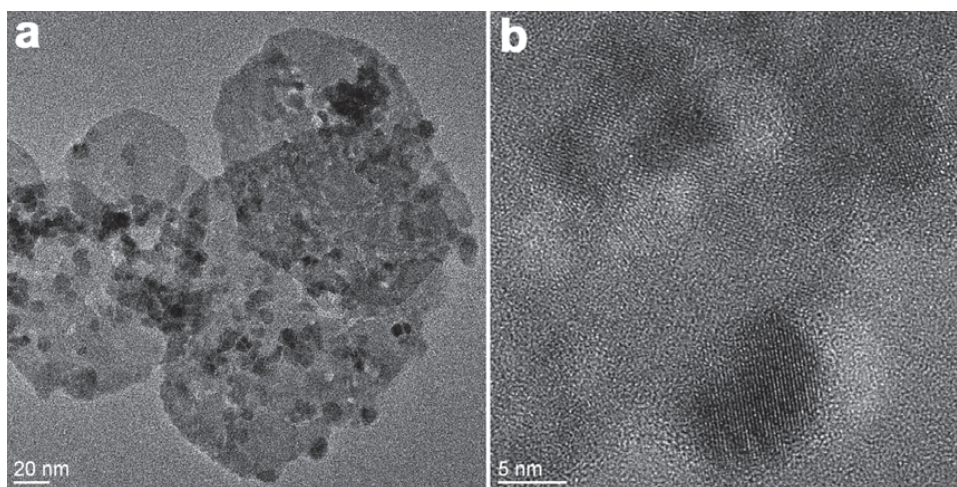


Figure 6 : Clichés de MET-HR des composés  $\text{CoOOH}$  formés à partir de précurseurs nitrates (a) et de précurseurs sulfates (b).

### I.2.3 Caractérisations par microscopie électronique (MEB et MET) de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Les images de MEB et de MET (Figure 7) de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ne montrent pas de modifications de microstructure après traitement thermique de  $\text{CoOOH}$  à  $300^\circ\text{C}$ . Quel que soit le précurseur nitrate ou sulfate, le même résultat est observé.

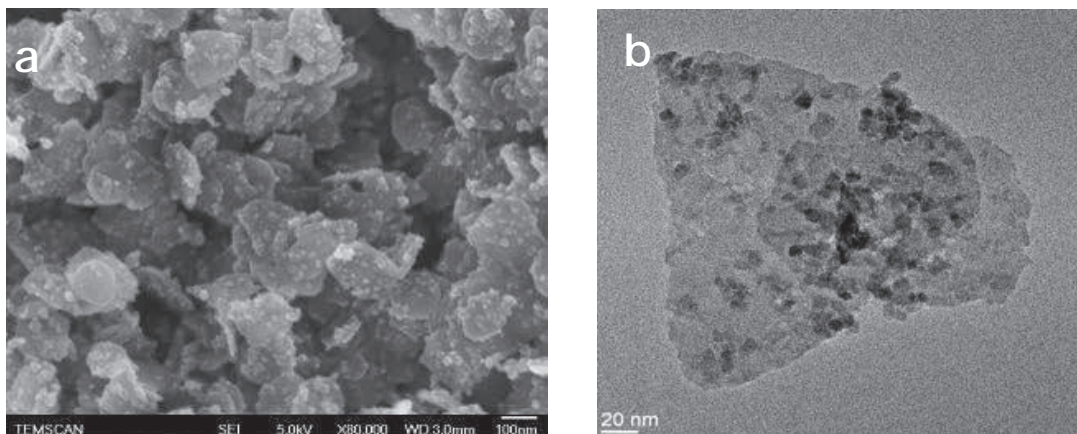


Figure 7 : Clichés de MEB (a) et de MET-HR (b) de l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  après calcination à  $300^\circ\text{C}$  de  $\text{CoO}(\text{OH})$  : cas du précurseur nitrate.

### I.3 Stabilité thermique de $\text{CoOOH}$ sous air

Les Figures 8 et 9 montrent les courbes issues des analyses thermogravimétriques (ATG) sous air de  $\text{CoOOH}$  synthétisé respectivement à partir de précurseurs nitrates (a) et sulfates (b). Les pertes de masses sont exprimées en pourcentage. Leurs dérivées (DTG) ainsi que le flux de chaleur (Hf) sont également représentés.

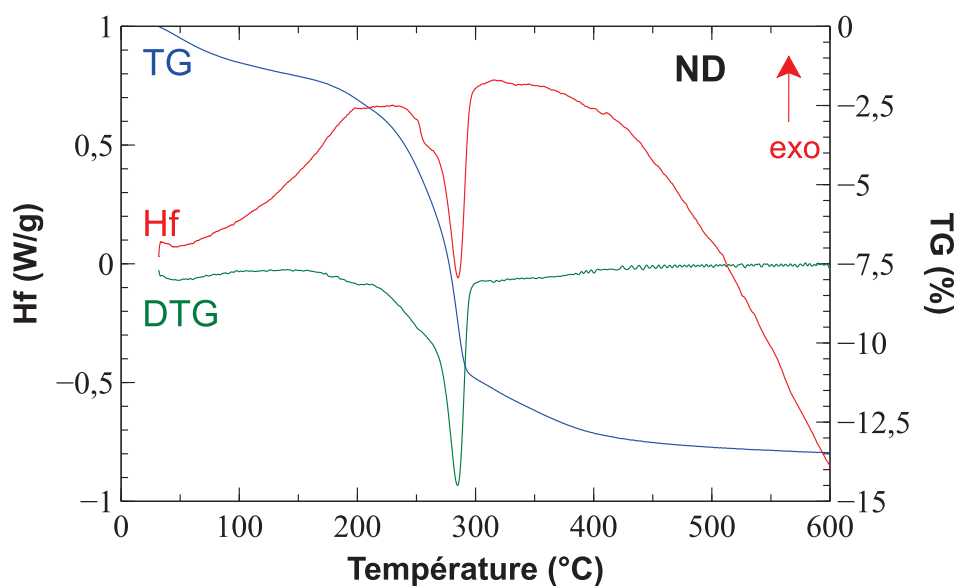


Figure 8 : Courbe de pertes de masse (ATG), courbe de sa dérivée (DTG) et courbe du flux de chaleur (HF) en fonction de la température pour  $\text{CoOOH}$  synthétisé à partir de précurseurs nitrates

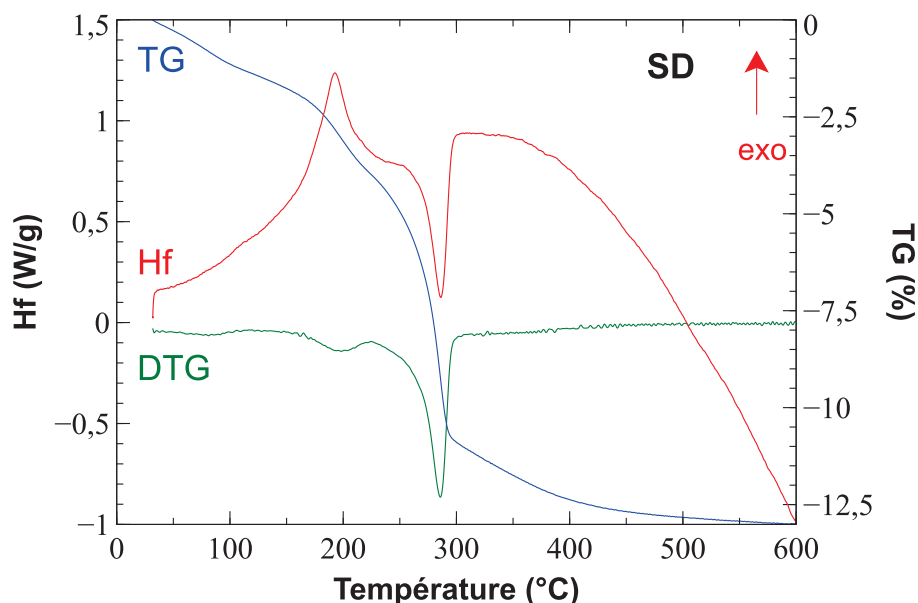


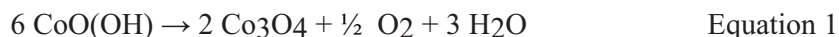
Figure 9 : Courbe de pertes de masse (ATG), courbe de sa dérivée (DTG) et courbe du flux de chaleur (HF) en fonction de la température pour  $\text{CoOOH}$  synthétisé à partir de précurseurs sulfates

Alors que la masse de l'échantillon diminue continuellement lorsque la température augmente, les courbes de DTG et de Hf montrent trois événements principaux dans le cas du précurseur sulfate utilisé (Figure 9). Une première variation de masse de faible intensité ( $\sim 2\%$ ) est observée au voisinage de  $100^\circ\text{C}$ . Elle peut être attribuée à la perte d'eau adsorbée à la surface des particules.

Au cours de la deuxième étape de  $120$  à  $226^\circ\text{C}$ , un faible pic de DTG associé à un large pic exothermique est observé. L'aire calculée en intégrant la courbe Hf dans cet intervalle correspond à une valeur de  $218\text{ J/g}$  et a une perte en masse associée de  $2,6\%$ . Notons que ce pic est à peine visible sur la courbe Hf de l'échantillon issu du précurseur nitrate car il est dix fois plus petit (Figure 8). Nous pourrions l'expliquer par la présence de  $\text{Co}^{2+}$  résiduel dans l'oxyhydroxyde qui subirait, à cette température, une oxydation.

La troisième étape, pour des températures supérieures à  $226^\circ\text{C}$ , correspond à la perte de masse la plus importante. Elle est associée au pic principal de la DTG ( $T_{\text{max}} = 286^\circ\text{C}$ ) et à un pic endothermique ( $T_{\text{max}} = 286^\circ\text{C}$ ). La chaleur liée à cette étape, calculée par intégration de la courbe Hf, est de  $158\text{ J/g}$ . Les mesures DRX, en température, ont montré que la transformation de  $\text{CoO}(\text{OH})$  en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  débute à  $200^\circ\text{C}$  (Figure 8) ; on peut donc en déduire que cette dernière étape correspond à la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  selon la réaction suivante:





La perte de masse théorique pour cette réaction serait de 12,7% alors que nous observons une perte de 6,8%. En fait, à la fin du pic DTG (295 °C), la masse de l'échantillon est bien supérieure à celle prévue pour la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et la courbe TG diminue lentement jusqu'à 600 °C.

L'explication la plus plausible serait la formation d'un oxyde non stoechiométrique à 295 °C due à un excès de cations  $\text{Co}^{3+}$ . Ces cations  $\text{Co}^{3+}$  vont se réduire lentement en  $\text{Co}^{2+}$  à température plus élevée justifiant la dérivée négative de la courbe Hf observée entre 300-600 °C.

Les courbes d'ATG des échantillons préparés à partir de précurseurs sulfates et nitrates sont similaires. Seules les quantités de chaleurs libérées lors de la réaction exothermique sont différentes. La chaleur produite à ce stade est au moins dix fois plus faible que la chaleur mesurée pour l'échantillon issu d'un précurseur sulfate. Cela semble indiquer que les échantillons issus de précurseurs nitrates sont proches de la stoechiométrie. Ceci est probablement lié au pouvoir oxydant de l'anion nitrate.

#### I.4 Surface et porosité par adsorption d'azote de $\text{CoOOH}$ et de $\text{Co}_3\text{O}_4$

La Figure 10 représente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenus après calcination à 250°C de  $\text{CoO(OH)}$  à partir de précurseurs nitrates (courbe en rouge) et de précurseurs sulfates (courbe en bleu).

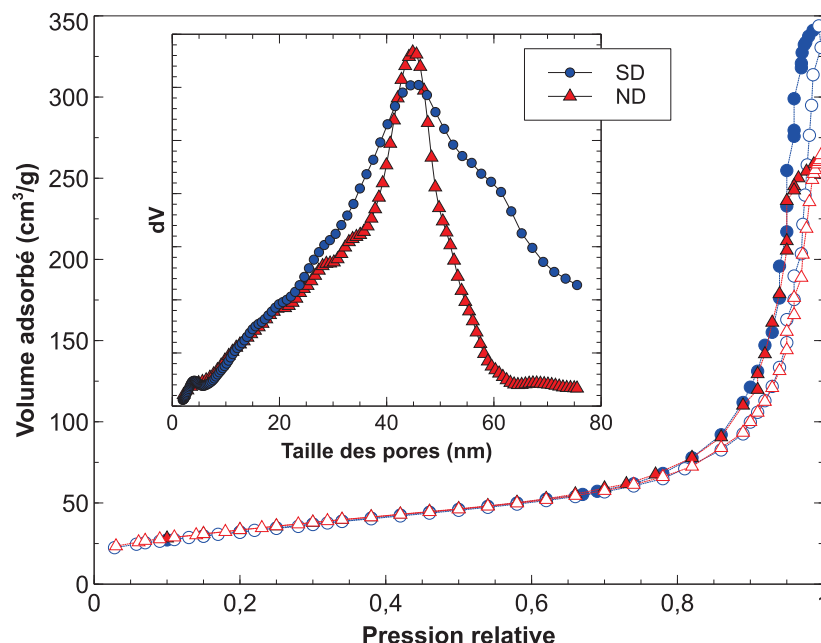


Figure 10 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions de taille des pores (PSD) pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  synthétisé à partir de précurseurs nitrates (courbe en rouge) et sulfates (courbe en bleu). Les symboles vides correspondent à l'adsorption et les symboles pleins, à la désorption.

Les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H2 [9]. Ces isothermes montrent qu'il s'agit de matériaux mésoporeux. 80 % des pores ont une taille supérieure à 20 nm car l'azote est principalement adsorbé à des pressions relatives élevées, supérieures à 0,9. La surface spécifique BET,  $S_{\text{BET}}$  et le volume poreux  $V_{\text{pore}}$  des échantillons sont présentés dans le tableau 3.

Référence	Température de calcination ( $^{\circ}\text{C}$ )	Phase	densité calculée ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pv ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Porosité (%)
SD-150	150	$\text{CoOOH}$	4,95	$81 \pm 5$	$0,52 \pm 0,04$	72
ND-150	150	$\text{CoOOH}$	4,95	$88 \pm 5$	$0,42 \pm 0,03$	76
SD-250	250	$\text{Co}_3\text{O}_4$	6,11	$114 \pm 6$	$0,53 \pm 0,04$	76
ND-250	250	$\text{Co}_3\text{O}_4$	6,11	$114 \pm 5$	$0,41 \pm 0,03$	68
SD-300	300	$\text{Co}_3\text{O}_4$	6,11	$84 \pm 5$	$0,51 \pm 0,04$	71
ND-300	300	$\text{Co}_3\text{O}_4$	6,11	$90 \pm 5$	$0,42 \pm 0,03$	72

Tableau 3: Effet de la température de traitement thermique sur la surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  et sur le volume poreux (Pv) pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CoOOH}$  synthétisés avec des précurseurs nitrates (ND) ou sulfates (SD)

La densité a été calculée à partir de paramètres de maille indiqués dans les Tableaux 1 et 2. La porosité a été déterminée en utilisant la formule suivante (Equation 1):

$$\text{Porosité} = \frac{Pv}{(Pv + \frac{1}{\text{densité}})} \quad \text{Equation 1}$$

L'oxyhydroxyde  $\text{CoO}(\text{OH})$  préparé à partir de précurseurs sulfates possède une surface spécifique plus faible, mais un volume poreux supérieur à celui obtenu à partir de précurseurs nitrates.

Les distributions de taille des pores, calculées à partir de la méthode NLDFT [Seaton], sont très larges (Figure 10). Pour  $\text{CoO}(\text{OH})$  issu de précurseurs nitrates, la plupart des pores sont des mésopores ( $< 50$  nm), alors que près de 40% des pores sont des macropores parmi ceux issus de précurseurs sulfates. Ces distributions sont en accord avec les agrégats de particules observés par MEB (Figure 5). Les petits mésopores ( $< 10$  nm) correspondent aux espaces entre les plaques empilées, alors que les plus grands résultent de vides entre des empilements de plaques. Il convient de souligner que ce type d'édifice induit ici une porosité exceptionnelle pour des catalyseurs non supportés. Par exemple, dans le cas de  $\text{CoOOH}$  issu de précurseurs sulfates calcinés à  $250^\circ\text{C}$  (SD-250), un volume poreux de  $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$  avec une densité de  $6,11 \text{ g/cm}^3$  correspond à une porosité de 76% (voir tableau 3).

Les échantillons  $\text{CoOOH}$  traités à  $250^\circ\text{C}$  se transforment en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Pour les deux précurseurs, cette transformation de phase s'accompagne d'une augmentation de  $S_{\text{BET}}$  d'environ 40%, sans changement de volume des pores. Selon l'équation 1, cette transformation correspond à une perte de masse de 12,7%. Par conséquent, si cette réaction se produit sans modification de la surface, la surface spécifique ne devrait théoriquement augmenter que de 14,5%. Les valeurs de  $S_{\text{BET}}$  des oxydes diminuent après calcination à  $300^\circ\text{C}$  pour atteindre des valeurs proches de celles du  $\text{CoOOH}$ . Encore une fois, le volume poreux n'est pas modifié par cette transformation.

*Dans nos conditions de précipitation, l'oxyde de cobalt n'est pas directement obtenu en solution, dû à la formation de l'espèce hydroxyde stable en solution. Il est nécessaire de réaliser un traitement thermique à basse température, du précurseur  $\text{CoOOH}$ , obtenu après séchage sous air de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Ce traitement thermique conduit à l'agglomération par pré-frittage de particules ; de plus, le passage à l'état de poudre favorise leur aggrégation par attraction capillaire. Pour ces raisons, il est très difficile de stabiliser ces particules d'oxyde*

*$\text{Co}_3\text{O}_4$  en solution uniquement par répulsions électrostatiques. L'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ne sera pas étudié dans le chapitre V qui concernera l'élaboration de dispersions colloïdales sans surfactant.*

## II. Synthèse de nanoparticules d'oxydes mixtes issus du système $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )

### II.1 Compositions synthétisées

Comme nous l'avons mis en évidence au chapitre I, l'obtention d'oxydes purs sur toute la gamme de composition du système  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{Co}_3\text{O}_4$ , à température ambiante, n'est pas facile. En effet, le diagramme de phase de Aukrust et Muan du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) (Figure 11) [10] souligne la difficulté d'obtention des composés monophasés, à température ambiante, pour des teneurs en cobalt inférieures à 50% (manganite). Ce diagramme de phase a été obtenu à partir de réactions à l'état solide. Pour ces teneurs, les composés décrits purs dans la littérature, ont été obtenus, par chimie douce. Un traitement thermique avec une vitesse de refroidissement contrôlée [11] ou non contrôlée ( $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$  [12], [13] et  $\text{Mn}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4$  [11]) a été appliqué dans chaque cas. D'après le diagramme de phase (Figure 11), l'obtention de composés purs pour des teneurs en cobalt supérieures à 50% (cobaltite) semble plus réalisable. De nombreux auteurs l'ont confirmé par la synthèse de cobaltite pure [11, 13, 14],  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  étant la composition la plus synthétisée [13, 15, 16].

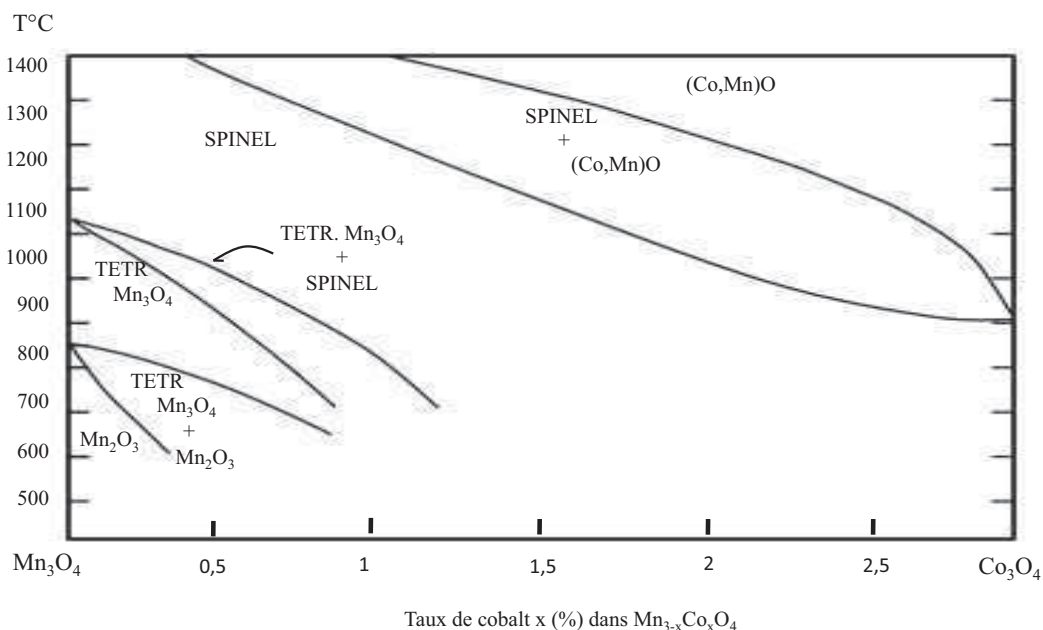


Figure 11 : Reproduction du diagramme de phase du système  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$  sous pression atmosphérique d'après Aukrust et Muan [10]

A partir de notre protocole de synthèse, cinq compositions différentes de  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ont été synthétisées avec  $x$  compris entre 0 et 3. Les valeurs stoechiométriques de chaque composition ont été vérifiées par dosage ICP-AES. Les teneurs en cobalt ainsi que les formules des compositions chimiques des oxydes synthétisés sont répertoriées dans le Tableau 4 ; la présence d'éventuelles impuretés (Li, S) a également été vérifiée.

Valeur de $x$ calculée	0,51	1,02	1,50	2,01	2,50
Composition chimique	$\text{Mn}_{2,49}\text{Co}_{0,51}\text{O}_4$	$\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$	$\text{Mn}_{1,50}\text{Co}_{1,50}\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$

Tableau 4 : Teneur en cobalt ( $x$ ) et formules brutes des oxydes de  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ )

L'analyse ICP met en évidence la présence de lithium à l'état de traces (concentrations massiques inférieures à une centaine de ppm). Le lithium peut se trouver dans la structure ou en surface des particules d'oxydes. Les teneurs en soufre obtenues quant à elles sont inférieures à 0,3 % massique.

Les impuretés présentes à l'état de traces montrent que les étapes de lavage que nous avons mises en place à l'issue de la précipitation permettent d'éliminer la majeure partie des résidus de synthèse.

## II.2 Caractérisations structurales des nanoparticules de $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )

### II.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

#### II.2.1.1 Cas des cobaltites ( $x > 1,5$ )

Lorsque la teneur en cobalt est supérieure à celle en manganèse ( $x > 1,5$ ), les caractérisations structurales par diffraction des Rayons X des poudres révèlent la formation d'une phase spinelle de structure cubique de type  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (Fiche JCPDS : 13-1237). Une augmentation de l'intensité et l'élargissement du pic (111) sont observés pour les deux compositions étudiées (Figure 12). Cette modification du pic pourrait être liée à la formation d'un oxyhydroxyde mixte  $(\text{Co,Mn})\text{OOH}$  apparaissant pour des teneurs en cobalt élevées. En effet, la formation de  $\text{CoOOH}$  est observée lors de la précipitation de l'oxyde de cobalt simple  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [21]. Pour la phase  $\text{CoOOH}$ , le pic le plus intense (003) est à  $2\theta = 21^\circ$  (Figure 2)

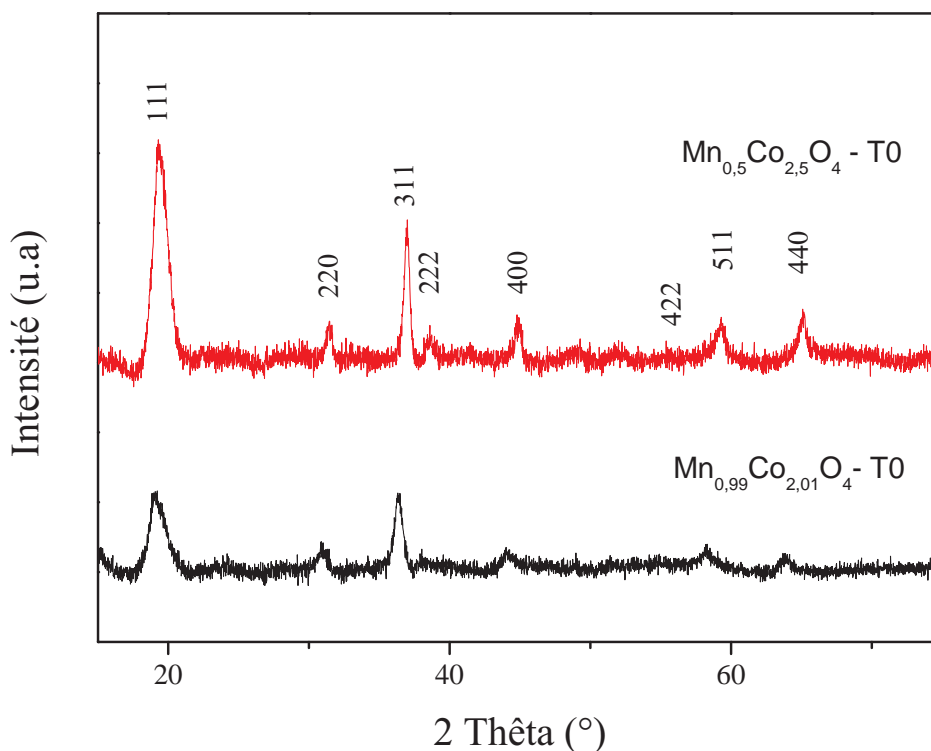


Figure 12: Diffractogrammes de Rayons X des cobaltites ( $x > 1,5$ ) :  $\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  après précipitation.

Une étape de reflux durant 24h a été utilisée pour évaluer la stabilité de l'oxyhydroxyde mixte  $(\text{Co,Mn})\text{OOH}$  pour les deux compositions. Toute les 30 min, un prélèvement a été alors réalisé dans ces solutions pour les deux expérimentations. Après séchage à température ambiante, les échantillons ont été ensuite caractérisés par diffraction des Rayons X pour suivre l'évolution du pic selon la direction (111).

Les Figures 13 et 14 montrent une diminution de l'intensité du pic dans la direction (111) pour des temps de reflux différents selon la composition:

- la phase oxyhydroxyde disparaît pour un temps de reflux de 1h pour la composition  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  et de 2 h pour la composition  $\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$ . Au-delà, il n'y a plus de modification de l'intensité des pics selon la direction (111). Ces résultats mettent en avant une plus faible stabilité de l'oxyhydroxyde mixte (Co,Mn)OOH par rapport à  $\text{CoOOH}$ .

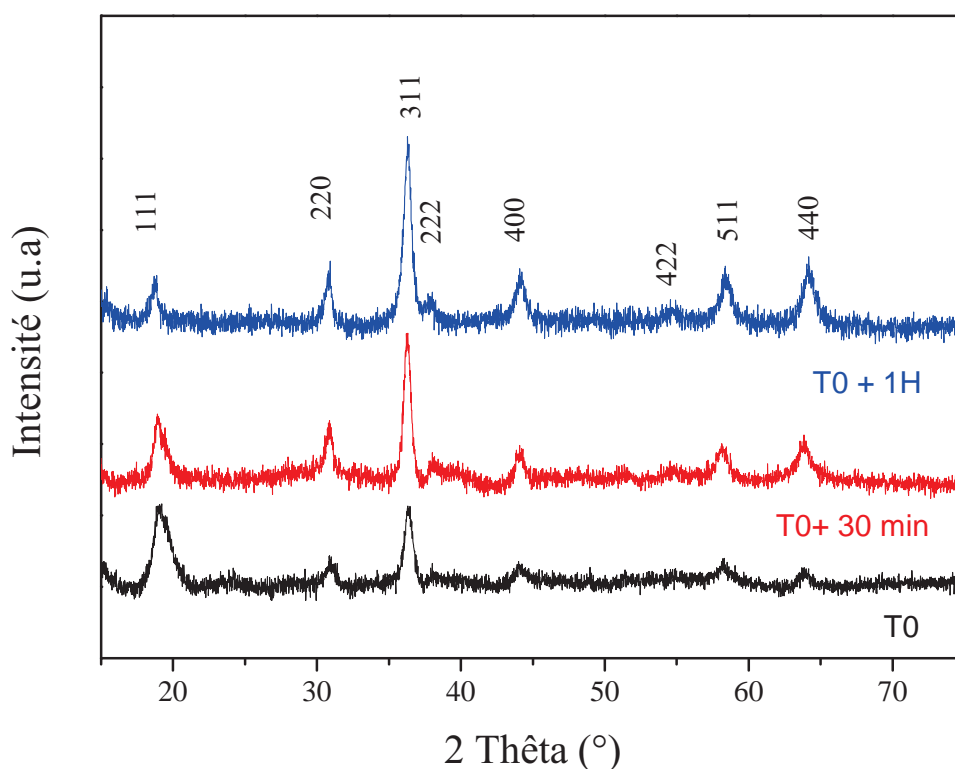


Figure 13 : Diffractogrammes de Rayons X à l'ambiante de la poudre de composition  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  pour différents temps de reflux.

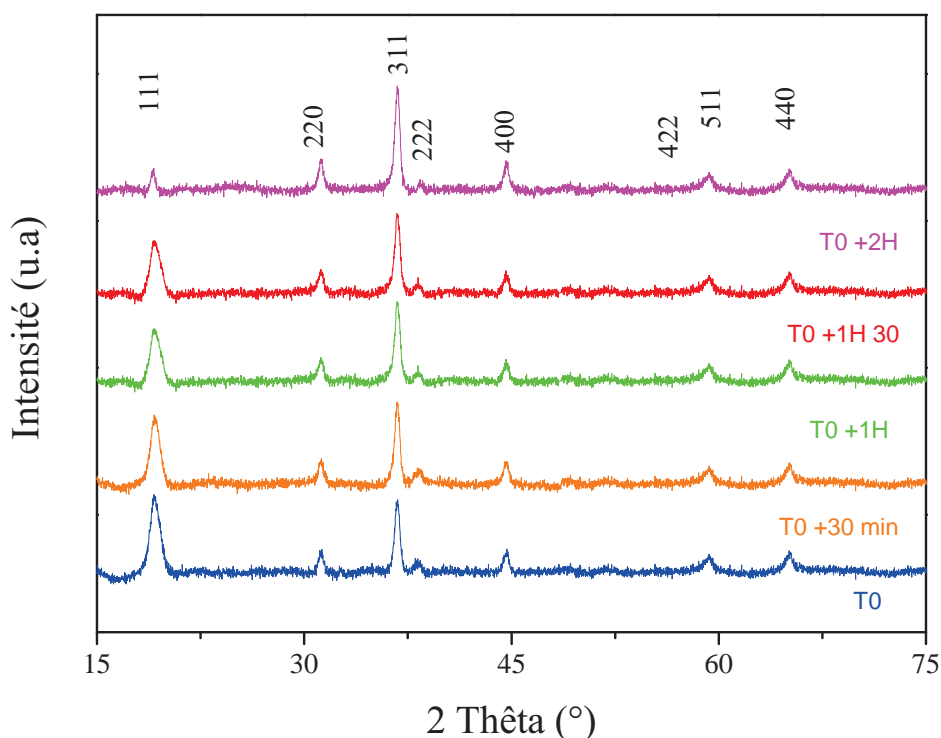


Figure 14 : Diffractogrammes de Rayons X à l'ambiante de la poudre de composition  $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$  pour différents temps de reflux.

La présence d'une phase spinelle cubique unique pour les deux cobaltites synthétisées a été obtenue à l'issue d'un reflux de durée optimisée.

#### II.2.1.2 Cas des manganites ( $x \leq 1,5$ )

Une phase spinelle de structure quadratique a été mise en évidence (fiche JCPDS : 77-04171) (Figure 15) à l'issue de la précipitation pour les différentes manganites synthétisées ( $x \leq 1,5$ ). La déformation de la structure spinelle cubique en quadratique est due à un effet Jahn-Teller coopératif lié à un pourcentage d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  présents en sites octaédriques ( $B$ ) supérieur à 55%. Les structures des manganites observées pour différentes teneurs en cobalt sont en accord avec des travaux précédents reportés dans la littérature [11].



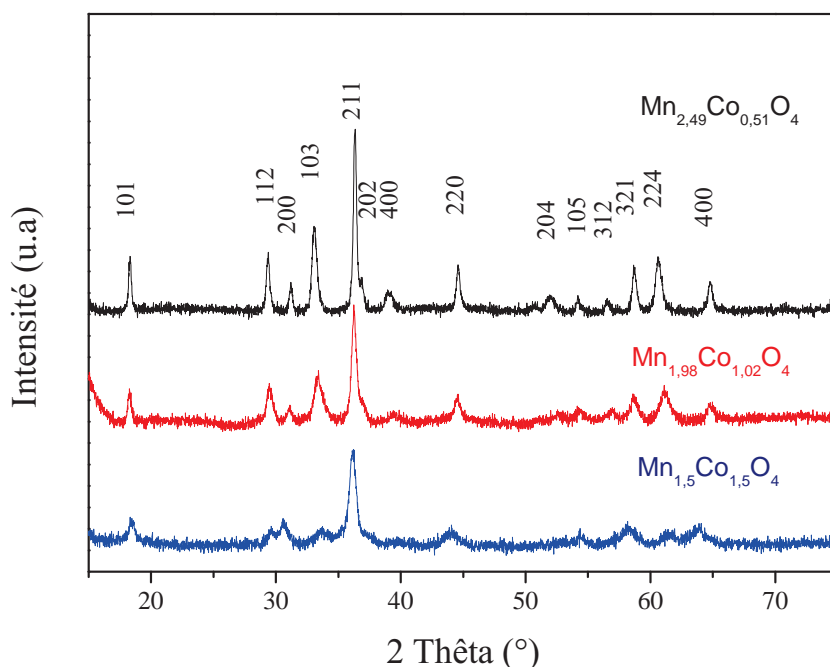


Figure 15 : Diffractogrammes de Rayons X des manganites synthétisées ( $x \leq 1,5$ )

Ainsi, outre le composé  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , le protocole de synthèse optimisé mis au point dans cette étude a permis l'obtention de manière simple et reproductible des oxydes mixtes monophasés sur une large gamme de solutions solides. Il est important de noter également, que ces oxydes sont directement obtenus en solution.

#### II.2.2 Caractérisation par diffraction des neutrons de $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$

Les propriétés optiques et électroniques des oxydes de métaux de transition sont intimement liées à la distribution des cations dans les sites cristallographiques ainsi qu'à leurs états d'oxydation.

La diffraction des neutrons permet de séparer clairement les positions des éléments métalliques (Mn et Co) dans la structure type spinelle, autrement indissociables par diffraction des rayons X compte-tenu de facteurs de diffusion similaires dans ce dernier cas. Les caractéristiques techniques des différents diffractomètres utilisés ont été décrites dans le chapitre II.

Les résultats cristallographiques détaillés dans cette partie sont tous issus des affinements de Rietveld de diffractogrammes de neutrons réalisés à l'aide du programme FULLPROF.

Du fait d'une demande internationale très importante pour l'utilisation de ce type d'instrument, l'accès en est relativement restreint. Seuls deux échantillons, une cobaltite de composition  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  et une manganite de composition  $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$ , ont pu être enregistrés dans le cadre des programmes Easy Access proposés à l'I.L.L.

Les diagrammes de diffraction neutronique observés (points), calculés (lignes) et leurs différences (observés-calculés) de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  (SC) et de  $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$  (SQ) à température ambiante sont représentés respectivement par les Figures 16 et 17.

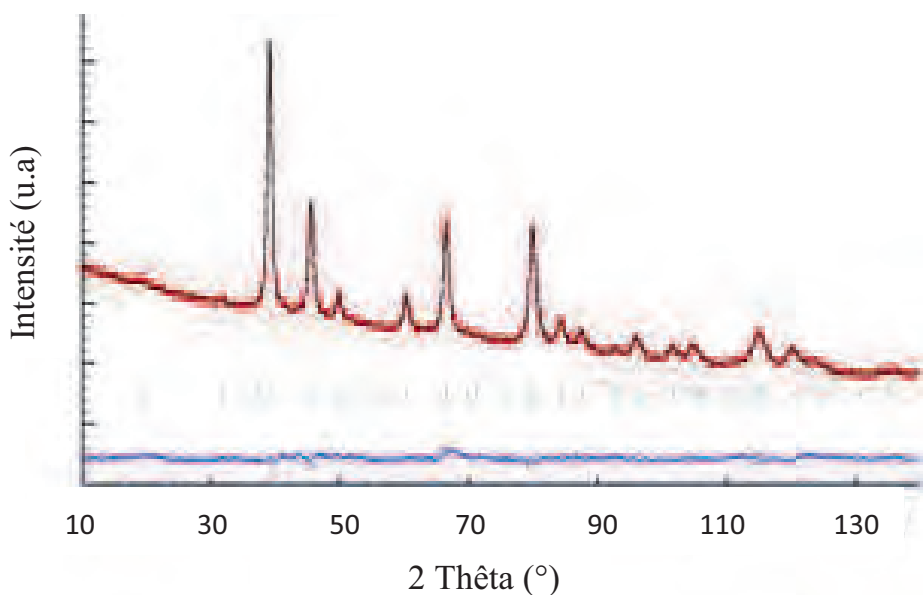


Figure 16 : Diagrammes de diffraction neutronique observés (points), calculés (lignes) et leurs différences (observés-calculés) de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  à température ambiante. Les facteurs de reliabilité (révélateurs de la qualité d'un affinement) sont  $R_{wp} = 0,12$  et  $0,27$ ,  $R_B = 0,08$  et  $0,12$  ainsi que  $\chi^2 = 1,96$  et  $4,58$ , respectivement. Les barres verticales correspondent aux positions des réflexions nucléaires de Bragg.

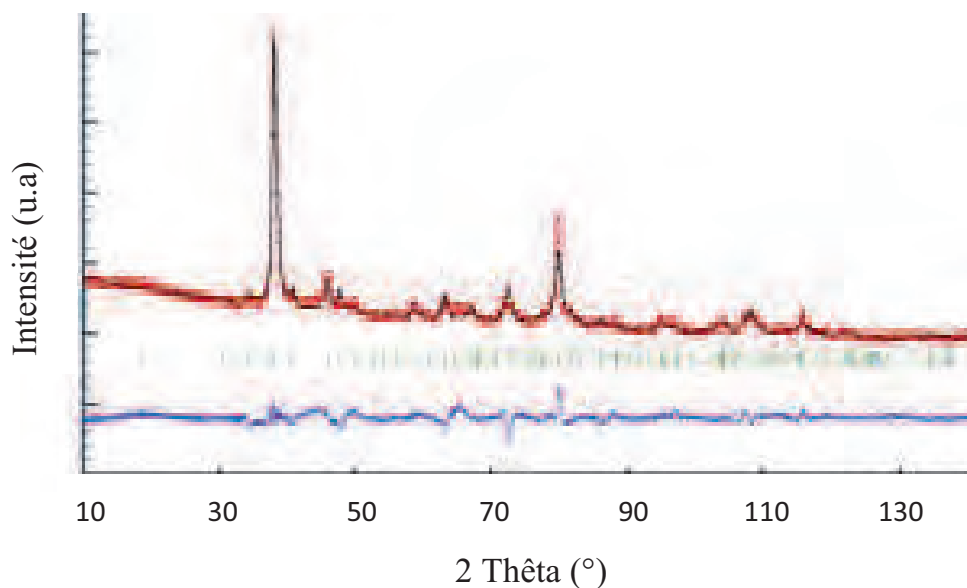


Figure 17 : Diagrammes de diffraction neutronique observés (points), calculés (lignes) et leurs différences (observés-calculés) de  $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$  à température ambiante. Les facteurs de reliabilité (révélateurs de la qualité d'un affinement) sont  $R_{wp} = 0,12$  et  $0,27$ ,  $R_B = 0,08$  et  $0,12$  ainsi que  $\chi^2 = 1,96$  et  $4,58$ , respectivement. Les barres verticales correspondent aux positions des réflexions nucléaires de Bragg.

Les concentrations respectives en éléments cobalt et manganèse ont été déterminées par diffraction des neutrons en partant d'une répartition équivalente des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{\text{III}}$  ( $\text{Co}^{3+}$  en configuration Bas Spin) sur les sites octaédriques  $B$  ainsi que pour les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ . Les valences générées par l'affinement pour deux cations d'un même élément ont ensuite été moyennées à la charge équivalente portée par cet élément afin de déterminer la proportion de chacun d'entre eux pour une composition donnée. Les charges moyennes de chaque cation dans les sites  $B$  déduites des affinements sont  $z_{\text{Co}} = 2,14$  et  $z_{\text{Mn}} = 3,03$  pour  $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$  et  $z_{\text{Co}} = 2,56$  et  $z_{\text{Mn}} = 3,49$  pour  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$ .

Le degré d'oxydation moyen en site  $B$  calculé à partir des concentrations cationiques ainsi obtenues renseigne sur les incertitudes liées à la méthode de calcul (ici de l'ordre de 8%).

Comme le précisent N.E. Brese and M. O'Keeffe [17] en conclusion de leur présentation des paramètres de calculs de BVS dans les solides, une erreur de 0,005 nm sur le rayon ionique peut induire une erreur de 14% sur la valeur de valence déterminée. Les concentrations en ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  ne sont alors pas forcément équivalentes et l'électroneutralité globale n'est

pas toujours vérifiée même si la charge portée par l'oxygène et déterminée par le calcul est toujours très proche de -2,00.

Pour  $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$  (phase quadratique), la composition chimique peut alors s'écrire :  $\text{Co}^{2+}_{0.81}\text{Mn}^{2+}_{0.19}[\text{Co}^{2+}_{0.16}\text{Co}^{3+}_{0.03}\text{Mn}^{3+}_{1.76}\text{Mn}^{4+}_{0.06}]\text{O}_4$

Pour  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  (phase cubique), la composition chimique correspondante est :  $\text{Co}^{2+}_{0.87}\text{Mn}^{2+}_{0.13}[\text{Co}^{2+}_{0.50}\text{Co}^{3+}_{0.63}\text{Mn}^{3+}_{0.44}\text{Mn}^{4+}_{0.43}]\text{O}_4$

Comme pour les matériaux massifs, de compositions équivalentes, préparés par la voie oxalate puis calcinés à haute température et trempés [11], les sites tétraédriques *A* sont majoritairement occupés par le  $\text{Co}^{2+}$  ; les sites octaédriques *B*, dont le degré d'oxydation moyen est proche de +3, contiennent quatre cations qui se répartissent en proportions similaires par élément dans le composé  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$ . Notre étude précédente avait permis de lier le maximum de conductivité électrique mesurée sur les céramiques massives à la composition proche de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  contenant des concentrations équivalentes des paires d'ions  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{\text{III}}$  et  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  [11]. Aussi, il semblerait donc raisonnable de penser que les couches minces obtenues par *dip-coating* dans les solutions colloïdales formées à base de nanopoudres de composés riches en cobalt seraient les plus conductrices, une fois densifiées.

### II.3 Caractérisations microstructurales des nanoparticules de $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )

Comme dans le cas de l'oxyde  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , une étude statistique systématique sur la répartition granulométrique en taille des particules a été réalisée. Pour ne pas alourdir le texte, uniquement les valeurs moyennes de tailles et d'écart-types seront données.

#### II.3.1 Cas des cobaltites ( $x > 1,5$ )

Pour les cobaltites ( $x > 1,5$ ), les clichés de MEB et de MET ont été réalisés sur poudres extraites de la solution puis séchées après reflux (Figures 18 et 19).

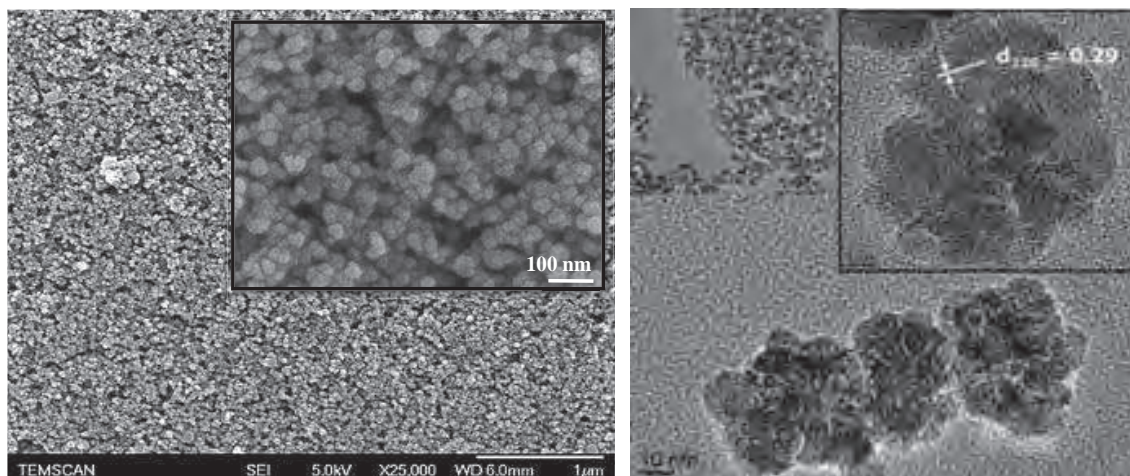


Figure 18 : Clichés de MEB (à gauche) et de MET (à droite) à haute résolution de nanoparticules d'oxyde  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$

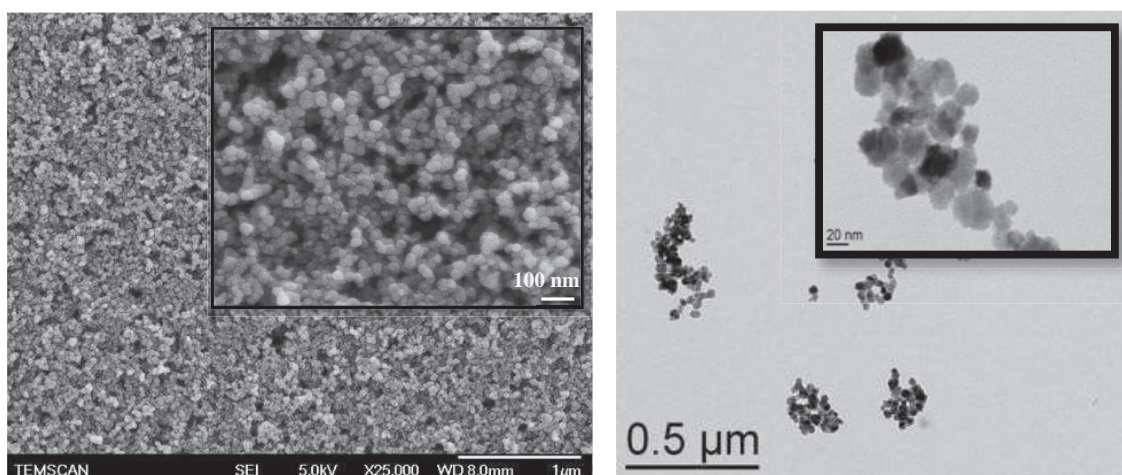


Figure 19 : Clichés de MEB (à gauche) et de MET (à droite) de nanoparticules d'oxydes  $\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$

Les nanoparticules de cobaltites ( $x > 1,5$ ) qui cristallisent dans un système cubique présentent des morphologies sphériques. Pour la composition  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  le cliché de MET haute résolution met en évidence les assemblages de cristallites de forme globalement sphérique ou octaédrique. Les valeurs de tailles moyennes des particules de cobaltites ainsi que leurs écart-types sont déterminés à partir des clichés de MEB et répertoriés dans le Tableau 5:

Composé	Taille moyenne des particules (nm)	Ecart-type (nm)
$\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$	27	6
$\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$	23	5

Tableau 5 : Tailles moyennes des particules de cobaltites ainsi que leurs écart-types



II.3.2 Cas des manganites ( $x \leq 1,5$ )

Les manganites ( $x \leq 1,5$ ) (Figures 20, 21, 22) qui cristallisent dans un système quadratique présentent des morphologies sphériques et polyédriques.

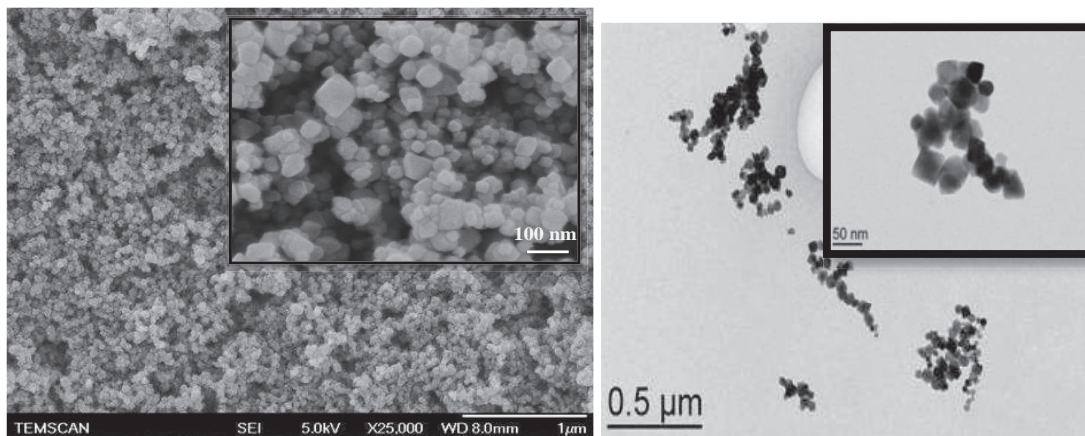


Figure 20 : Clichés de MEB (à gauche) et de MET (à droite) nanoparticules d'oxyde  $\text{Mn}_{2,49}\text{Co}_{0,51}\text{O}_4$

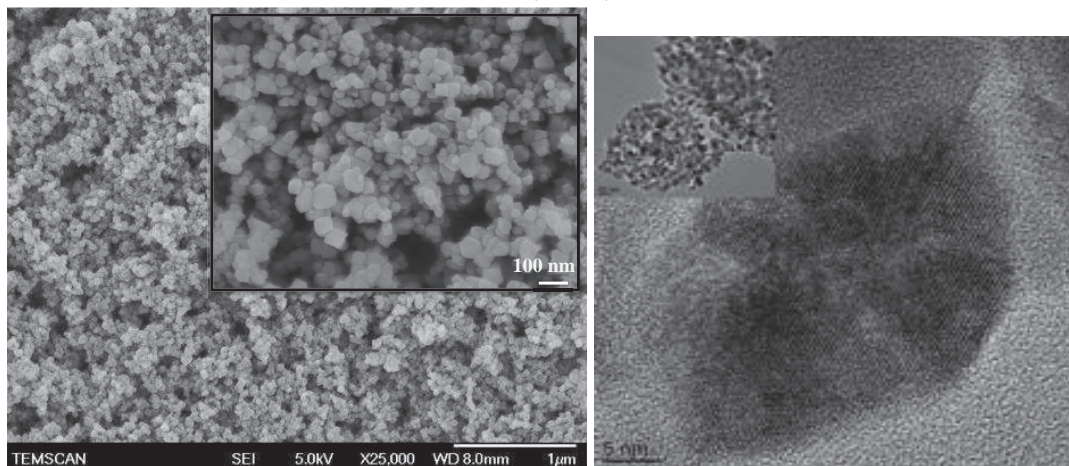


Figure 21 : Clichés de MEB (à gauche) et MET à haute résolution (à droite) de nanoparticules d'oxyde  $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$

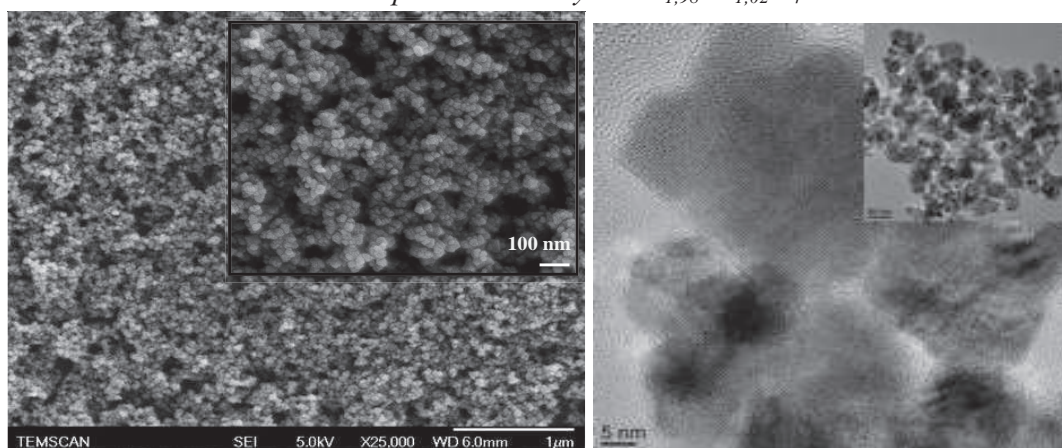


Figure 22 : Clichés de MEB (à gauche) et de MET à haute résolution (à droite) de nanoparticules d'oxyde  $\text{Mn}_{1,50}\text{Co}_{1,50}\text{O}_4$

Les clichés de MET haute résolution des compositions  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$  mettent en évidence deux morphologies : des sphères et des polyèdres. Les particules sphériques sont constituées d'un assemblage de cristallites alors que les particules polyédriques sont monocristallines.

Les valeurs de tailles moyennes des particules de manganites ainsi que leurs écart-types sont déterminés à partir des clichés de MEB et sont répertoriés dans le Tableau 6:

Composé	Taille moyenne des particules (nm)	Ecart-type (nm)
$\text{Mn}_{2,49}\text{Co}_{0,51}\text{O}_4$	38	14
$\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$	33	10
$\text{Mn}_{1,50}\text{Co}_{1,50}\text{O}_4$	29	6

Tableau 6 : Tailles moyennes des particules de manganites ainsi que leurs écart-types

Notons que la taille moyenne des polyèdres est supérieure à celle des sphères, ce qui induit une augmentation de la taille moyenne et de l'écart-type des manganites par rapport aux cobaltites.

Quelle que soit la nature de l'oxyde (cobaltite ou manganite), l'augmentation de la teneur en cobalt induit une diminution de la taille des particules.

#### II.4 Stabilité thermique sous air des oxydes de $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )

Une étude du comportement thermique par analyse thermogravimétrique (ATG) de chaque oxyde issu du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ) a été réalisée. Elle nous permettra d'anticiper l'apparition d'éventuelles transformations structurales pouvant intervenir lors du frittage des couches minces d'oxydes. Notons que les analyses ATG sont faites après l'étape de reflux pour les cobaltites.

La Figure 23 montre les thermogrammes des poudres d'oxydes  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ) lors du chauffage sous air jusqu'à 1300°C.

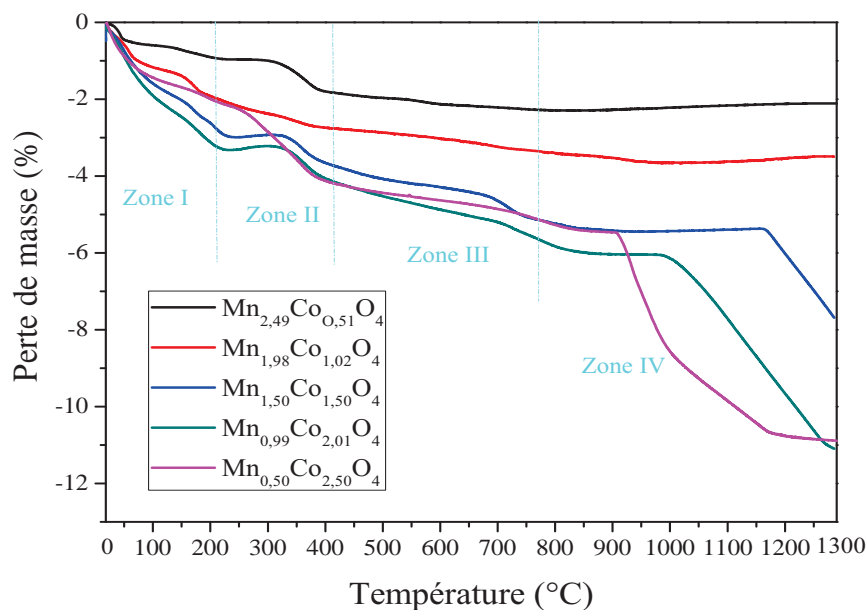


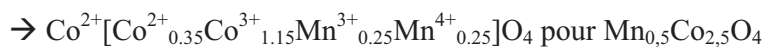
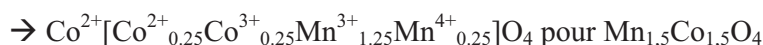
Figure 23 : Courbes thermogravimétriques des poudres d'oxydes  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ )

La première perte de masse, observée entre 0,5 et 3,3%, à basse température ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) pour chaque composition, correspond à une perte d'eau et de composés carbonatés adsorbés à la surface des particules. (Figure 23: Zone I). Ce phénomène peut encore se poursuivre à plus haute température et s'ajouter à la décomposition de groupements hydroxyles restants (Figure 23: zone II et III).

Entre  $250^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  (Figure 23: zone II), on observe un phénomène, plus ou moins marqué selon la composition, représenté par une convexité des courbes ATG. Ce phénomène serait attribué à une oxydation réversible de  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{4+}$  [11] favorisé par l'état nanométrique des poudres [18].

Au-delà de  $800^\circ\text{C}$  (Figure 23: zone IV), les variations de masse sont beaucoup plus importantes. Une étude antérieure effectuée sur des céramiques de compositions similaires [Bordeneuve], montre que ces pertes de masse sont liées à la réduction simultanée de  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  dans les oxydes. Ces phénomènes de réduction sont visibles uniquement pour les compositions riches en cobalt ( $x \geq 1,5$ ), (Figure 23). Ils se produisent dans les mêmes plages de températures que celles observées antérieurement pour des compositions similaires ; en utilisant les résultats neutroniques obtenus dans cette étude, on peut estimer les distributions cationiques de nos composés riches en cobalt. Les distributions cationiques pour les phases riches en cobalt peuvent alors s'écrire :





L'estimation précédente de la distribution cationique pour  $\text{Mn}_{0,98}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  est cohérente avec les résultats obtenus après affinement du diffractogramme neutronique au paragraphe II.2.1 pour cette composition.

Pour les compositions les plus riches en manganèse ( $x < 1,5$ ), la température maximale d'utilisation de l'appareil ( $1300^\circ\text{C}$ ) ne permet pas de visualiser les phénomènes de réduction. Nous n'avons donc pas pu faire le même parallèle pour ces compositions.

Afin de limiter l'apparition de contraintes thermomécaniques et de porosités résiduelles lors du frittage des couches minces, l'élimination de l'eau adsorbée doit se faire le plus progressivement possible. Une vitesse de chauffe adaptée sur la gamme 25 à  $400^\circ\text{C}$  doit être utilisée pour minimiser l'influence de ces phénomènes.

De plus, pour s'affranchir des phénomènes de réduction à hautes températures ( $> 800^\circ\text{C}$ ) pouvant eux aussi générer des contraintes thermomécaniques dans le matériau, il serait judicieux d'utiliser une température inférieure à la température d'apparition de ces phénomènes.

### III. Synthèse de nanoparticules d'oxydes de Cuivre : $\text{Cu}_2\text{O}$

#### III.1 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de $\text{Cu}_2\text{O}$

La caractérisation par diffraction des Rayons X montre l'obtention d'une phase hydroxyde de cuivre (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Figure 24), à l'issue de la précipitation à partir de précurseur sulfate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ). Cet hydroxyde cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace :  $\text{Cmc}2_1$

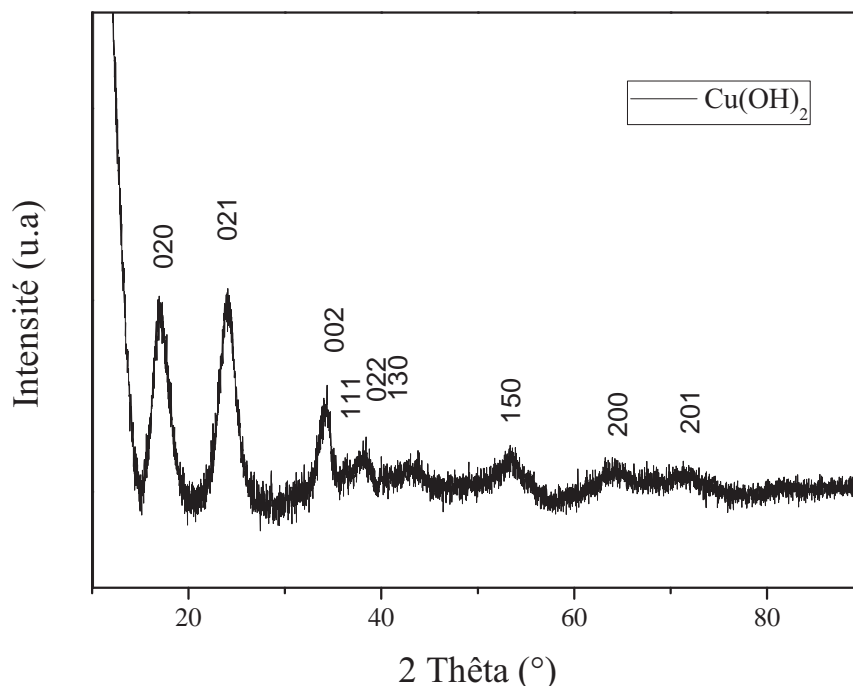
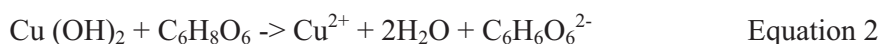


Figure 24 : Diffractogramme de Rayons X de l'hydroxyde de cuivre

L'intensité plus importante des plans (020) et (021) indique une orientation préférentielle. Les particules d'hydroxyde de cuivre sont donc anisotropiques.

Dans l'hydroxyde de cuivre, l'ion cuivre est au degré d'oxydation +2, comme dans le réactif initial. Notre objectif est de synthétiser l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  où l'ion cuivre est à l'état d'oxydation 1+. Différents auteurs utilisent l'acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ ) comme agent réducteur pour réduire  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^+$  [19, 20]. Le mécanisme réactionnel pouvant intervenir lors de l'ajout de l'acide ascorbique dans la solution d'hydroxyde de cuivre peut se détailler en 2 étapes (Equation 2 et 3).



Une première étape acide-base (Equation 2) suivie d'une étape de réduction consécutive à la formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Equation 3).

Bai et al [20], ont notamment étudié l'influence de la sursaturation et de la vitesse d'agitation, sur la taille et la morphologie des cristaux de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

L'utilisation d'un milieu sursaturé en présence d'un excès d'acide ascorbique (deux fois la quantité de matière du précurseur) conduit à la formation de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (taille

environ 200 nm) de morphologie cubique. Cependant, une quantité excessive d'acide ascorbique peut parfois conduire à la réduction en cuivre métallique [20].

De plus, ils ont montré que la morphologie des particules était très sensible à la vitesse d'agitation. Pour des vitesses d'agitation élevées, les collisions entre particules provoqueraient l'usure mécanique de nanocubes et leur érosion, aboutissant à la formation de nanosphères [20].

En prenant en compte ces considérations, nous avons ajouté, la solution d'acide ascorbique à 0,025 M, avec un débit très rapide (5,5 L/s), au précipité d'hydroxyde de cuivre sous agitation « élevée » (même vitesse que celle du protocole standard). Le temps de maturation est de deux heures de manière à favoriser la formation de nanoparticules d'oxyde de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sphériques.

Après les étapes de lavage et de centrifugation, l'analyse par diffraction des rayons X montre la présence d'une phase unique  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristallisant dans un système cubique avec comme groupe d'espace :  $\text{Pn } \bar{3}m$  (Figure 25)

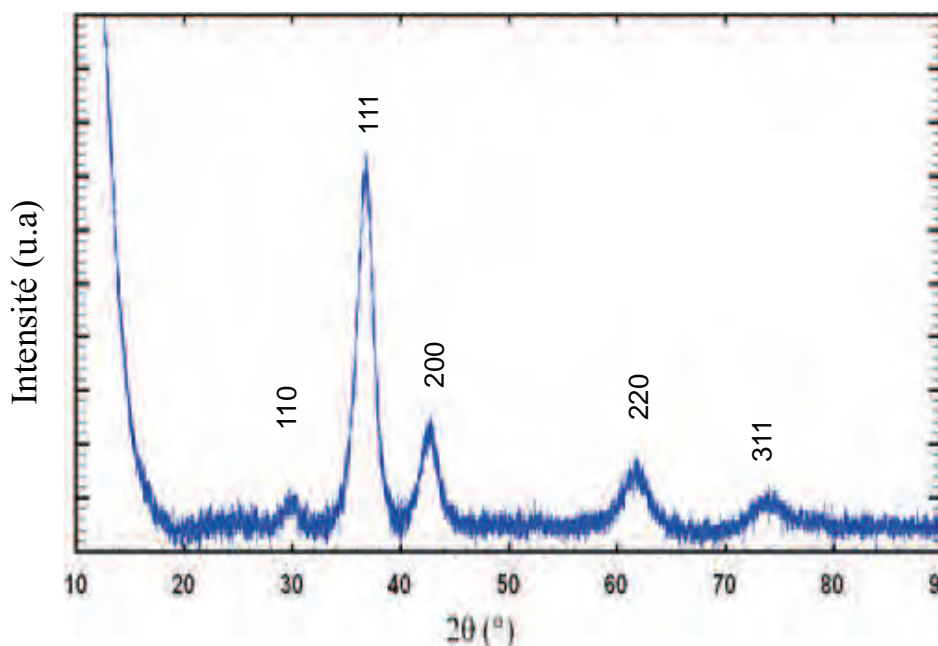


Figure 25 : Diffractogramme de Rayons X de l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenu après réduction de particules de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  par l'acide ascorbique.

### III.2 Caractérisation microstructurale de $\text{Cu}_2\text{O}$ par microscopie électronique à balayage

Après réduction de l'hydroxyde de cuivre (II) nous obtenons des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de morphologies sphériques polydisperses avec une taille moyenne de 84 nm pour un écart-type de 21 nm (Figure 26). Les particules sont constituées de particules primaires formant un édifice sphérique.

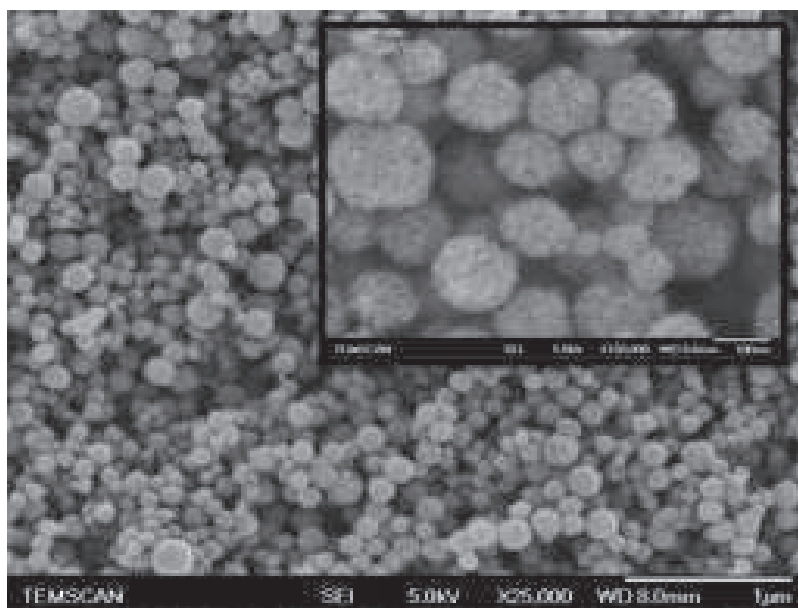


Figure 26 : Cliché de MEB de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues après réduction de particules de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  par l'acide ascorbique.

### III.3 Stabilité thermique de $\text{Cu}_2\text{O}$ sous atmosphère inerte

La Figure 27 montre la courbe issue de l'analyse thermogravimétrique (ATG) sous argon 5.0 de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  synthétisées par réduction de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  avec l'acide ascorbique. Les pertes de masses sont exprimées en pourcentage. La dérivée (DTG) est également représentée.

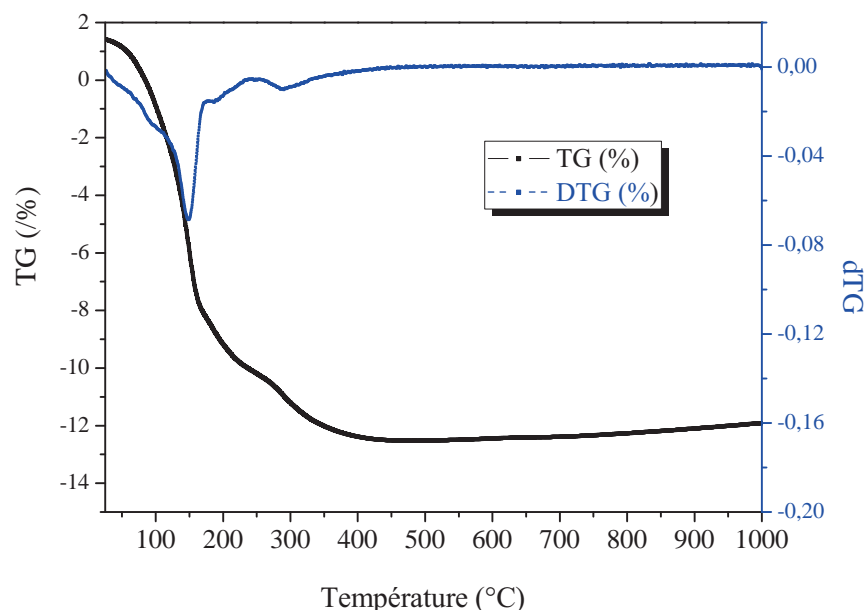


Figure 27 : Courbe de pertes de masse (ATG), de sa dérivée (DTG), de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sous argon 5.0 chauffé à  $1000^\circ\text{C}$

À l'issue de l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence d'une seule phase  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Aucun phénomène d'oxydation du  $\text{Cu}_2\text{O}$  analysé n'a été observé. La masse de l'échantillon diminue continuellement lorsque la température augmente jusqu'à  $350^\circ\text{C}$ . Le pic de DTG à  $150^\circ\text{C}$  peut être associé à la perte d'eau ou d'espèces carbonatées adsorbées à la surface des particules. Cette perte d'eau adsorbée se prolonge jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  et peut être accompagnée de la décomposition de groupements hydroxyles éventuellement présents.

## Conclusion

Des nanoparticules d'oxyhydroxyde  $\text{CoOOH}$  ont pu être élaborées en solution aqueuse à l'ambiante à partir du protocole de précipitation optimisé élaboré au chapitre III. Elles présentent des morphologies plaquettaires de taille comprises entre 50 et 200 nm et d'épaisseur de 10 à 15 nm. Des valeurs de porosité allant jusqu'à 76% ont pu être obtenues. L'utilisation de deux types de précurseurs, nitrates et sulfates, ne modifie pas la structure et la microstructure des oxyhydroxydes  $\text{CoOOH}$  synthétisés. Cependant, lorsque ces derniers sont préparés à partir de sulfates, ils possèdent une surface spécifique plus faible et un volume poreux supérieur à ceux obtenus à partir de nitrates. Lors de la calcination à  $250^\circ\text{C}$  de l'oxyhydroxyde  $\text{CoOOH}$ , la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  formée présente les mêmes tailles et morphologies de

particules que  $\text{CoOOH}$ . De plus, cette transformation de phase ne modifie pas la porosité, mais elle permet d'augmenter la surface spécifique vers des valeurs de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A partir du même protocole de synthèse optimisé, des nanoparticules d'oxydes mixtes monophasés de  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3$ ) et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont pu être élaborées en solution aqueuse à température ambiante. Les nanoparticules de  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3$ ) obtenues, présentent des morphologies sphériques et/ou polyédriques et leurs tailles varient entre  $23 \pm 5 \text{ nm}$  et  $38 \pm 14 \text{ nm}$  suivant la composition. La granulométrie sur l'ensemble des poudres nanométriques du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3$ ) est serrée. Les nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtenues sont sphériques et polydisperses, avec des tailles moyennes de  $84 \pm 24 \text{ nm}$ . La taille ainsi que la répartition granulométrique des différentes nanoparticules obtenues en solution va faciliter leur dispersion par répulsions électrostatiques.

Les analyses neutroniques effectuées sur les compositions  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$  ont confirmé que la répartition des cations  $\text{Co}^{2+}$  se fait majoritairement en sites tétraédriques comme cela a été observé dans la littérature [11]. La présence de paires d'ions  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{\text{III}}$  et  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  en sites octaédriques, avec des concentrations équivalentes pour la composition  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  [11], permet d'envisager une bonne conduction par un *hopping* dans ce matériau.

## Références bibliographiques

- [1] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods, *Nature*, Vol. 458, **2009**, 746–749.
- [2] S. Royer, D. Duprez, Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides, *Catal. Chem. Cat. Chem.*, Vol. 3, **2011**, 24–65.
- [3] D. Berger, F. Morfin, C. Matei, J.C. Volta, J. Optoelectron., Studies on synthesis and characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powders for CO oxidation, *Adv. Mater.*, Vol. 9, **2007**, 1540–1545.
- [4] T. E. Davies, T. Garcia, B. Solsona, S. H. Taylor, Nanocrystalline cobalt oxide: a catalyst for selective alkane oxidation under ambient conditions, *Chem. Commun.*, **2006**, 3417–3419.
- [5] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  interaction and catalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 66, **2006**, 217–227.
- [6] R. Xu, H. C. Zeng, Mechanistic Investigation on Salt-Mediated Formation of Free-Standing  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocubes at 95 °C, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, **2003**, 926–930.
- [7] J. Yang, H. Liu, W.E.N. Martens, R.L. Frost, Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, **2010**, 111–119.
- [8] Nathan D. Burrows, Christopher R. H. Hale, R. Lee Penn, Effect of pH on the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation, *Cryst. Growth Des.*, Vol. 13, **2013**, 3396–3403.
- [9] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 57, **1985**, 603–619.
- [10] E. Aukrust, A. Muan, Phase Relations in the System Cobalt Oxide–Manganese Oxide in Air, *Transactions of Metallurgical Society of Aime*, Vol. 230, **1964**, 378–382.
- [11] H. Bordeneuve, Etude du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ) sous forme de poudres et de céramiques. Structure, microstructure, propriétés magnétiques et électriques. Applications aux thermistances à coefficient de température négatif, *Université de Toulouse en Science et Génie des Matériaux*, **2010**.
- [12] J.L.M.D. Vidalès, E. Vla, R.M. Rojas, Thermal behavior in air and reactivity in acid medium synthesized at low temperature, *Chem. Mater.*, Vol. 7, **1995**, 1716–1721.
- [13] P. Lavela, J.L. Tirado, C. Vidal-Abarca, Sol–gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, **2007**, 7986–7995.
- [14] E. Rios, J. L. Gauthier, J. Poillerat, P. Chartier, Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the  $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  system, *Electrochimica Acta*, Vol. 44, **1998**, 1491–1497.
- [15] F.M.M. Borges, D.M.A. Melo, M.S.A. Camara, A.E. Martinelli, J.M. Soares, J.H. de Araujo, F.A.O. Cabral, Magnetic behavior of nanocrystalline  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  spinels, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 302, **2006**, 273–277.

- [16] L. Liu, Y. Yang, Shape-controlled synthesis of Mn/Co complex oxide nanostructures via a polyol-based precursor route and their catalytic properties, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 54, **2013**, 26–38.
- [17] N.E Breese, M. O’Keeffe, Bond valence parameters for solids, *Acta Cryst*, Vol. B47, **1991**, 192-197.
- [18] B. Gillot, DTG curves of selective oxidation of submicrometer mixed-valency spinels—Data table for the oxidation temperature of transition-metals and its relation to the cation-oxygen distance. *J. Solid State Chem.*, Vol. 113, **1994**, 163-167.
- [19] L. Xu, L.P. Jiang and J.J. Zhu, Sonochemical synthesis and photocatalysis of porous  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanospheres with controllable structures, *Nanotechnology*, Vol. 20, **2009**, 1-6.
- [20] Y. Bai, T. Yang, Q. Gu, G. Cheng, R. Zheng, Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions, *Powder Technology*, Vol. 227, **2012**, 35–42.



## CHAPITRE V

# PREPARATION DE DISPERSIONS DE NANOPARTICULES ET DÊPOTS DE COUCHES MINCES D'OXYDES PAR DIP-COATING



## Introduction

De nombreuses méthodes de mise en forme ont été développées pour l'élaboration de films minces ou épais à partir de dispersions colloïdales (l'électrophorèse, le coulage en bande, la sérigraphie, le trempage retrait, etc). Sont appelées couches minces ou films minces, les dépôts céramiques d'épaisseurs comprises entre quelques nanomètres et quelques micromètres.

La méthode de mise en forme que nous avons utilisée pour la fabrication de couches minces est le trempage-retrait, ou *dip-coating*. Cette méthode présente l'avantage d'être peu onéreuse par rapport aux méthodes dites traditionnelles « sous vide » (PVD, CVD, etc) et permet l'obtention de films de qualité (homogénéité, épaisseur contrôlée).

L'élaboration de couches minces par l'utilisation d'une dispersion colloïdale passe par le contrôle des propriétés physico-chimiques de la dispersion. Les propriétés physiques finales du dépôt sont intimement liées aux paramètres de déposition des couches obtenues : la répartition des particules sur le substrat, l'épaisseur, la densité à cru, le taux de fissuration.

***Du contrôle des propriétés physico-chimiques de la dispersion (degré de dispersion des particules, mouillage du substrat par la dispersion, volatilité du solvant, viscosité, etc) va dépendre la qualité de la couche finale.***

Dans un premier temps, nous étudierons le comportement physico-chimique des nanoparticules en solution aqueuse. A l'issue de cette étude, un protocole standard de dispersion des nanoparticules en milieu azéotrope éthanoïque sera établi en vue de l'élaboration de couches minces d'oxydes à l'ambiante sans ajout de surfactant. Pour finir, nous comparerons les différents résultats obtenus à partir des caractérisations en solution des dispersions colloïdales en milieu azéotrope éthanoïque afin d'évaluer le degré de stabilité et d'aggrégation des particules en suspension.

Dans un deuxième temps, des dépôts de monocouches d'oxydes seront réalisés sur substrats de verre sodocalciques pour la caractérisation des propriétés optiques. Une étude microstructurale sur les monocouches minces sera effectuée pour évaluer l'état des films : homogénéité, porosité, présence ou non de fissures. Des caractérisations de rugosité sur les couches seront également réalisées.

Pour finir, des dépôts multicouches sur substrats de verre sodocalciques seront mis en forme ; ils seront également caractérisés d'un point de vue microstructural et par leur rugosité.

## **I. Préparation et contrôle physico-chimique de dispersions de nanoparticules d'oxydes**

Un des premiers aspects à prendre en compte, lors la préparation d'une dispersion colloïdale concerne l'état physique des particules à disperser (taille, forme, état d'agglomération, d'agrégation ou de floculation) dans le milieu liquide. Dans notre cas, l'utilisation d'un protocole de synthèse optimisé nous a permis d'obtenir des nanoparticules d'oxydes déjà cristallisées en solution et dont la taille et la morphologie les rendent aptes à la mise en suspension.

A l'issue de la synthèse, les particules centrifugées se trouvent à l'état de floculat anionique et sont maintenues ensemble par des forces d'attraction de diverses natures (principalement des forces de Van der Waals et des forces liées à la tension de surface liquide-particules).

*La stabilisation de particules en milieu aqueux dépend du contrôle des propriétés physico-chimiques de surface des particules, de la nature du solvant utilisé, des espèces ioniques présentes en solution ainsi que de la méthode de désagglomération préalablement utilisée.*

### **I.1 Désagglomération des particules en milieu aqueux**

Les techniques de désagglomération de poudres généralement employées dans l'industrie sont basées sur le principe du broyage mécanique (broyeur à billes [1], broyeur rotor-stator [2], etc). Elles consistent en l'application d'une contrainte mécanique qui casse les agglomérats de particules élémentaires. Ce procédé présente plusieurs inconvénients :

- la durée d'utilisation est généralement importante pour obtenir une désagglomération suffisante ;
- des fractions volumiques élevées en particules sont souvent nécessaires ;
- une pollution non négligeable des particules peut subvenir par attrition des billes en céramique.

Il existe d'autres techniques de désagglomération de particules en solution, plus couramment utilisées en laboratoire, basées sur l'utilisation d'ultrasons de haute intensité [3-4]. L'application d'une onde sonore dans un milieu liquide provoque l'apparition d'un

phénomène de cavitation. Le liquide est soumis à une onde de pression périodique qui alterne haute et basse pression, créant des bulles d'air qui vont croître puis exploser libérant ainsi une énergie élevée. Des forces de cisaillement importantes apparaissent lors de l'implosion des bulles, permettant la dispersion des particules.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir utiliser des faibles fractions volumiques en poudres et n'induit pas de pollution.

***Par la suite, nous utiliserons toujours le même protocole de désagglomération par ultrasons correspondant à une fréquence de 35 kHz pour une durée de 5 min.***

## I.2 Propriétés physico-chimiques des particules en milieu liquide

La stabilisation des particules d'oxydes dans un milieu liquide passe par l'optimisation de leurs charges de surface visant à minimiser les forces d'attraction qu'elles subissent [5].

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, les charges de surface sont dépendantes de la présence de groupements chimiques qui peuvent être inhérents à l'oxyde : groupements ioniques hydroxyles ou groupements ioniques adsorbés à la surface liés à l'ajout de surfactant. Dans un souci d'obtenir des films crus sur verre ne nécessitant pas de traitement thermique, nous avons choisi de stabiliser les particules en solution uniquement par modification des sites hydroxylés de surface des oxydes. De ce fait, nous n'aborderons pas le sujet des surfactants ioniques dans cette étude.

### I.2.1 Détermination des points isoélectriques

Les charges de surface des oxydes sont dues à la polarisation de la densité électronique de l'oxygène par le métal entraînant un affaiblissement de la liaison OH des groupements hydroxyles de surface. Suivant le degré d'oxydation et la nature du cation métallique présent près de la surface de l'oxyde, des modifications de la nature et du nombre de groupement hydroxylés sont observées.

L'étude par zétamétrie du point isoélectrique (PIE) de chaque oxyde permet de comparer l'évolution des propriétés de surface sur des gammes de pH différentes.

De manière générale, on utilise le potentiel zêta plutôt que la mobilité électrophorétique pour caractériser la répartition de la charge de surface, car il tient compte de la particule et de la couche d'ions compacte adsorbée. Le PIE est le pH pour lequel le potentiel zêta s'annule (il est défini au point de cisaillement des particules).

Les mesures de potentiel zêta sont réalisées à l'aide du Zetasizer 3000 de Malvern instrument. Une solution mère de flocculat anionique est dispersée dans de l'eau distillée de manière à obtenir une fraction volumique en particules  $\Phi=0,001$ .

Cette solution mère est divisée en plusieurs solutions filles qui vont servir pour l'étude du potentiel zêta à divers pH :

- la moitié de ces solutions va servir à l'étude pour des solutions de pH acides par ajout de différentes quantités d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 1M.
- l'autre moitié des solutions filles est utilisée pour l'étude en milieu basique avec ajout de différentes quantités d'hydroxyde de potassium KOH à 1 M.

KOH et  $\text{HNO}_3$  ont été choisis en raison de la faible adsorption spécifique des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  à la surface des particules et ainsi ils ne modifient pas l'épaisseur de la double couche ionique.

Le pH est mesuré après 24 heures de repos des solutions filles, de manière à ce que les échanges acido-basiques entre le système particules-solvant soient à l'équilibre.

#### I.2.1.1 Cas de $\text{Mn}_3\text{O}_4$

A notre connaissance, les données sur les points isoélectriques concernant les oxydes mixtes du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ne sont pas répertoriées dans la littérature. De ce fait, une étude préliminaire concernant les valeurs de mobilités électrophorétiques ainsi que les valeurs de potentiels zêta obtenues a été réalisée sur l'oxyde simple  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Par défaut, le potentiel zêta ( $\zeta$ ) est calculé par l'appareil à partir des mobilités électrophorétiques ( $U_e$ ) selon l'équation de Smoluchovski et la fonction d'Henry

$$U_e = \frac{\epsilon\zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a) \quad \text{Equation 1}$$

Ce calcul n'est valable que lorsque la condition  $\kappa a \gg 1$  est vérifiée. Dans le cas où  $\kappa a$  n'est pas largement supérieur à 1, c'est à dire lorsque l'épaisseur de la double couche  $\kappa^{-1}$  est grande par rapport au rayon ( $a$ ) de la particule, le potentiel zêta est déterminé en utilisant l'équation de Huckel.

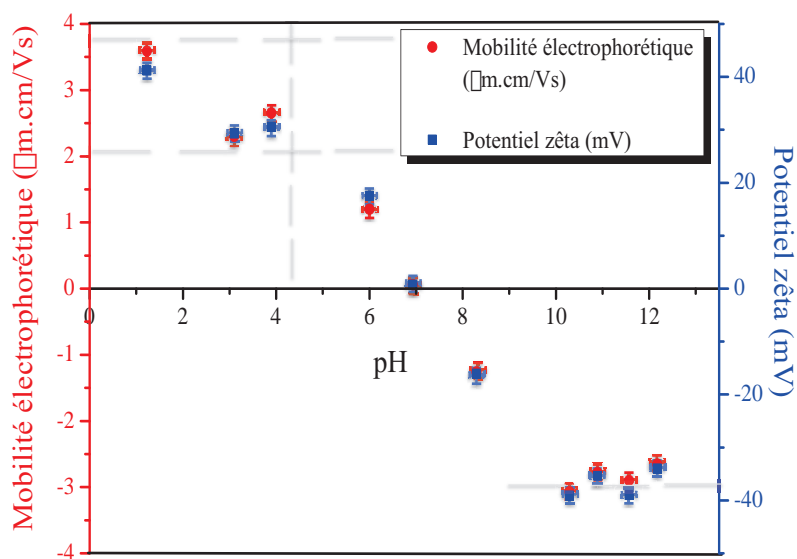


Figure 1 : Mobilités électrophorétiques et potentiels zêta en fonction du pH des particules de  $Mn_3O_4$  en solution aqueuse, en milieu acide ( $HNO_3$ ) et en milieu basique (KOH).

Les valeurs des mobilités électrophorétiques ainsi que celles des potentiels zêta sont reproductibles sur l'ensemble des mesures avec un écart type inférieur à  $0,2 \mu m.cm/Vs$  pour les mesures de mobilité et de 4 mV pour les mesures de potentiel zêta. Elles sont reportées sur la Figure 1.

Pour les solutions de pH basiques, compris entre 10 et 12, les mobilités électrophorétiques et les potentiels zêta varient peu. A ces pH, la force ionique devient importante car elle est due à un ajout important de KOH. Une chute du potentiel zêta et de mobilité électrophorétique devrait être observée, en relation avec la compression de la double couche ionique des particules. (voir chapitre II).

Pour des gammes de pH comprises entre 1 et 4, les valeurs de mobilité électrophorétique et de potentiels zêta varient et passent par un maximum pour un  $pH=1$ . Ces variations peuvent être expliquées aussi par une modification de la taille de l'agglomérat. En effet, l'ajout important de solution acide conduit à une compression de la double couche modifiant la taille donc la mobilité de l'agglomérat.

Dans la zone qui nous intéresse à proximité des gammes de pH où la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta sont quasi nuls, les courbes sont superposables. Elle correspond à la zone où les particules flocculent sous l'effet de forces électrostatiques trop faibles pour contrecarrer les forces d'attractions (théories DLVO, voir chapitre I).

***Le pH correspondant au point isoélectrique de  $Mn_3O_4$  dans nos conditions de synthèse est de 7.***

Ce PIE est comparé à ceux obtenus dans la littérature dont les valeurs sont répertoriées dans le Tableau 1 :

Electrolyte	Type de synthèse	pH	référence
0,01M NaCl	Précipitation	5,7	[8]
0,01M KNO <sub>3</sub>	Précipitation	3,9 à 4,3	[6]
-	-	5,6	[9]

*Tableau 1: PIE de  $Mn_3O_4$  issus de la littérature*

Le point isoélectrique de  $Mn_3O_4$  que nous avons obtenu par précipitation de sels métalliques en solution aqueuse est supérieur aux valeurs reportées dans la littérature (Tableau1).

Différents facteurs peuvent influencer la variation du PIE :

- (1) la cristallinité de l'échantillon et la présence d'impuretés dans la structure cristalline ;
- (2) les traitements physico-chimiques et thermiques de l'oxyde ;
- (3) la présence d'ions issus de la synthèse et qui ont une certaine affinité avec la surface.

Hypothèse (1)

D'après les données répertoriées par Kosmulski [9], les PIE des espèces hydroxydes de manganèse  $Mn(OH)_2$  et oxohydroxo  $MnOOH$  présentent des valeurs respectivement de 7 et de 9,6 qui indiquent un caractère basique de la surface plus affirmé que pour l'oxyde de manganèse simple  $Mn_3O_4$  présentant un PIE de 5,6 [9].

L'oxyde  $Mn_3O_4$ , que nous avons synthétisé, a été directement précipité en solution et n'a subi aucun traitement thermique ultérieur. Il pourrait subsister une faible quantité d'hydroxyde ou d'oxohydroxyde de manganèse amorphe (non détectable par diffraction des Rayons X)



présente en surface des particules et augmentant le caractère basique global de surface des particules. Le PIE serait alors décalé vers des pH plus basiques.

Suivant le type et le nombre de sites directement en contact avec la surface, les cations ne présenteront pas le même degré d'oxydation. De ce fait les forces de liaisons avec les groupements hydroxylés de surface changent la valeur du PIE.

#### Hypothèse (2)

De manière générale, les traitements thermiques que subissent les oxydes sont très importants. En effet, la surface des particules étant recouverte d'une couche d'hydratation, selon la température où l'oxyde est traité, celle-ci peut-être partiellement détruite. Cette destruction limite le nombre de sites hydroxylés. Le temps pour lequel l'oxyde peut retrouver sa couche d'hydratation originale peut être plus ou moins long et dépend fortement de la température maximale qu'il a subie.

#### Hypothèse (3)

La présence d'ions provenant de traitements physico-chimiques intervenant pendant ou après la synthèse des particules peut modifier l'environnement de la couche d'hydratation (couche de Stern) et de ce fait le PIE. Dans notre cas, les ions pouvant modifier l'environnement de la couche d'hydratation sont issus des résidus de synthèse ( $\text{Li}^+$  issu de l'agent précipitant et  $\text{SO}_4^{2-}$  issu du sel métallique). S'ils se trouvent adsorbés en nombre suffisant à la surface, ils peuvent modifier le nombre de groupements hydroxylés de surface, en écrantant les charges de surface des particules. La précipitation conduit à un floculat anionique où les espèces positives vont être préférentiellement adsorbées. L'analyse par ICP donne des valeurs de concentration massique en lithium de l'ordre de la centaine de ppm. Il est donc possible d'imaginer qu'une partie des ions Lithium s'insère dans la structure et que l'autre se trouve à la surface des particules. A équivalence de particules (taille, cristallinité, morphologie, etc) et de l'électrolyte (force ionique), la présence de  $\text{Li}^+$  coordonné aux molécules d'eau situées dans la couche d'hydratation décalerait le PIE vers des pH plus acides [5].

### I.2.1.2 Etude portant sur les oxydes issus du système $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ( $0 < x < 3$ )

Suite à la mesure du PIE de  $Mn_3O_4$ , nous avons déterminé les PIE des différents oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) synthétisés. La Figure 2 décrit l'évolution des PIE en fonction de la composition avec le même protocole de caractérisation que celui utilisé pour  $Mn_3O_4$ .

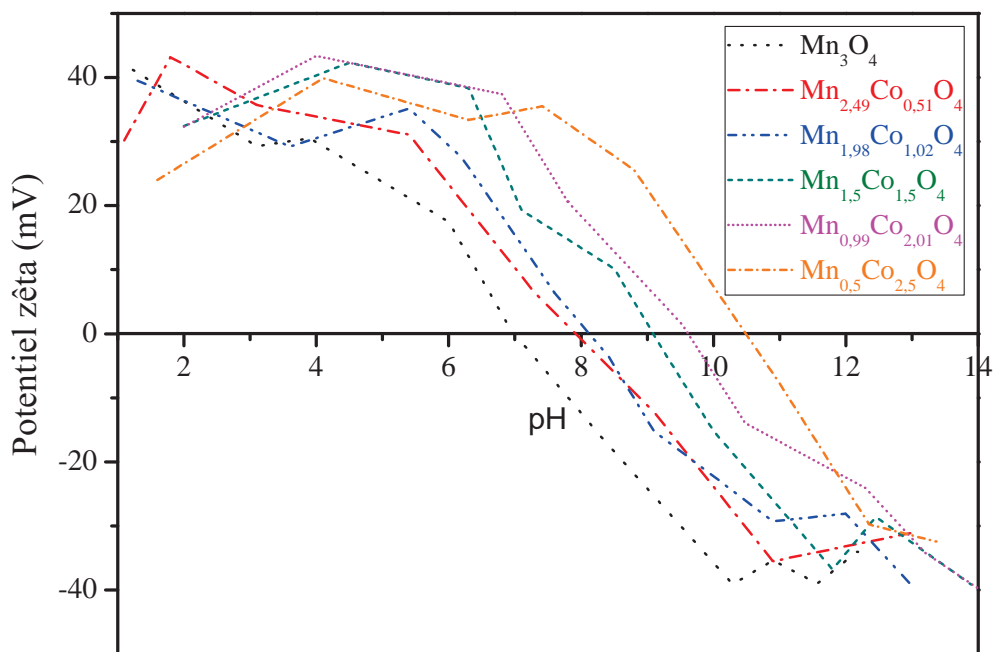


Figure 2 : Potentiels zêta en fonction du pH pour les particules d'oxydes de  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) en solution, en milieu acide ( $HNO_3$ ) et en milieu basique ( $KOH$ ).

Les valeurs expérimentales de PIE obtenues pour les oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) sont répertoriées pour différentes compositions dans le Tableau 2:

Composition chimique	$Mn_{2,49}Co_{0,51}O_4$	$Mn_{1,98}Co_{1,02}O_4$	$Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$	$Mn_{0,99}Co_{2,01}O_4$	$Mn_{0,5}Co_{2,5}O_4$
PIE	8	8,2	9,1	9,7	10,5

Tableau 2 : Valeurs des PIE des oxydes issus du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ )

Les PIE déterminés pour les oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) augmentent avec la teneur en cobalt. Ceci indique une modification des propriétés physiques de surface des particules suivant la composition des oxydes.

A titre comparatif, les valeurs de certains PIE données dans la littérature par Kosmulski [8] pour l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont présentées dans le Tableau 3 :

Electrolyte	Type de synthèse	pH
0,005-0,2M $\text{KNO}_3$	décomposition thermique de nitrates sous air (200-500°C)	7,5
0,005-0,2M $\text{KNO}_3$	décomposition thermique de nitrate sous air (600°C)	8,2
0,005-0,2M $\text{KNO}_3$	décomposition thermique de nitrate sous azote (350°C)	7,5
-	coprécipitation d'oxalate calcination (800°C)	8,4
-	coprécipitation d'oxalate calcination (1000°C)	10
0,001-1M KCl	-	7,2
0,001-1M $\text{KNO}_3$	-	11,4
0,01 M $\text{KNO}_3$	hydrolyse d'acetate	5,5
0,005-0,12M $\text{KNO}_3$	décomposition thermique de carbonates sous air (200-400)	7,2

Tableau 3 : PIE issus de la littérature pour l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Les résultats reportés dans la littérature montrent de manière générale un comportement plus basique de la surface, pour les oxydes spinelles de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que pour les oxydes spinelles de type  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Nos valeurs de PIE sont en accord avec cette tendance. Plus la teneur en cobalt augmente plus la basicité de la surface augmente.

#### I.2.1.3 Etude portant sur $\text{Cu}_2\text{O}$

Les mesures expérimentales des potentiels zêta de nos particules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en solution, nous ont permis de déterminer un PIE de 7,4 (Figure 3). Pour des suspensions en milieu acide (pH inférieurs à 6), la valeur du potentiel zêta est faible et aléatoire. Par ailleurs, la solution devient plus limpide puis quasiment transparente, traduisant ainsi une dissolution du composé.

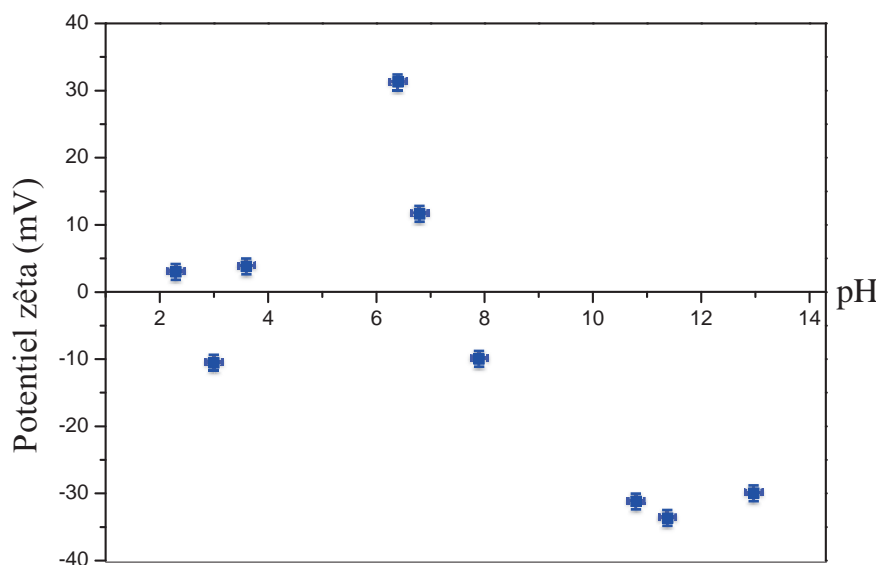


Figure 3 : Potentiels zêta en fonction du pH pour les particules d'oxydes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en solution, en milieu acide ( $\text{HNO}_3$ ) et en milieu basique ( $\text{KOH}$ ).

La valeur de PIE obtenue expérimentalement est en accord avec les valeurs répertoriées par Kosmulski [9] ; en effet, suivant que l'oxyde est d'origine minérale ou synthétique, on obtient des valeurs très différentes ( origine minérale  $\text{PIE}=11,9$  et origine synthétique  $\text{PIE}=5$ ).

Sachant que nos oxydes sont formés par réduction de composés à base de  $\text{Cu}^{2+}$  en composés contenant uniquement  $\text{Cu}^+$  grâce à l'acide ascorbique, il était important de rechercher les valeurs des PIE de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  connues. Sur 10 échantillons différents, une moyenne de PIE de 9,3 a été observée dans la littérature [9]. Nos particules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pourraient contenir une fraction d'hydroxyde de cuivre. Cependant, l'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur les nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à l'état de poudre sous argon 5.0 (voir chapitre IV) n'a pas été transformé en  $\text{CuO}$  à l'issue de l'analyse ATG ; ce qui tendrait à prouver que notre oxyde ne contient pas de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

#### Conclusion sur les PIE des deux systèmes :

*La connaissance des PIE est nécessaire pour pouvoir appréhender la zone de stabilité des oxydes en solution selon leur composition. Les données issues de la littérature dépendent de la méthode d'élaboration et des conditions d'analyse. D'autres paramètres liés à la cristallinité, la présence d'impuretés, des traitements postérieurs subis (physico-chimiques ou thermiques) peuvent aussi modifier la valeur du PIE. Une étude expérimentale systématique nous a permis de déterminer les valeurs des PIE de nos oxydes.*

*Pour l'obtention d'une dispersion de nanoparticules d'oxydes relativement stable, il est préconisé de se placer à une ou deux unités de pH du PIE. Les oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) présentant préférentiellement des surfaces basiques, la stabilisation en milieu acide sera préférée pour l'élaboration des dispersions colloïdales. L'acide que nous avons choisi est le  $HNO_3$  car l'ion  $NO_3^-$  n'est pas un contre-ion flocculant. Un pH de 6 sera fixé pour la stabilisation de l'ensemble des dispersions colloïdales. Cette étape est appelée l'étape de peptisation. Ce pH, qui n'est pas trop acide, permet de limiter une éventuelle dissolution des oxydes.*

### I.3 Préparation de dispersions colloïdales stables dans un milieu azéotrope éthanoïque

#### I.3.1 Choix du solvant

Pour préparer des dépôts à partir de dispersions colloïdales stables, le solvant doit présenter un moment dipolaire élevé et une constante diélectrique suffisante pour permettre une bonne répulsion entre les particules. De plus, il doit posséder une faible tension de surface pour bien mouiller les substrats utilisés. La volatilité doit être modérée pour limiter les phénomènes de fissuration lors de l'évaporation du solvant (50 à 120 °C). Enfin, la viscosité doit être adéquate pour l'obtention de dispersions avec une fraction volumique en particules suffisante. C'est pour cela que la plupart des alcools à chaîne aliphatique courte (l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol) sont préférés, mais d'autres solvants comme les esters ou les esters de glycol peuvent être utilisés. Des mélanges de solvants aussi peuvent offrir de bonnes performances [10]. Cependant, suivant les types de solvants mélangés, une évaporation sélective peut se produire créant des modifications de stabilité et de mouillabilité au cours du temps.

*De ce fait, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un mélange azéotrope constitué de 96% d'éthanol et d'eau distillée. Ce mélange (azéotrope) présente l'avantage de garder une composition constante au cours du temps et représente un bon compromis entre les différentes propriétés requises.*

#### I.3.2 Protocole de dispersion des nanoparticules

Après la synthèse des nanoparticules d'oxydes, les flocculats anioniques des différentes compositions sont peptisés à pH=6 en présence d' $HNO_3$  sous ultrasons à 35 kHz pendant 5

min. Des lavages successifs à l'éthanol sont réalisés par centrifugation pour aboutir à la dispersion colloïdale finale dans le mélange azéotrope.

### I.3.3 Etude de la concentration optimale en particules : cas de l'oxyde $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$

La méthode de mise en forme que nous avons utilisée pour réaliser nos couches est le trempage-retrait. La loi de Landau-Levich (Equation 2) relie l'épaisseur du dépôt ( $h$ ) à la viscosité ( $\eta$ ) de la dispersion colloïdale pour une vitesse de retrait donnée. Il est donc possible de déterminer la concentration optimale de la dispersion en particules de façon à ajuster une viscosité adéquate pour l'obtention d'une couche mince :

$$h = C \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} \rho g^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Equation 2}$$

Dans notre cas, nous avons choisi d'étudier l'épaisseur d'une monocouche sur substrat verre sodocalcique en fonction de la concentration en particules de la dispersion. Ce substrat, très répandu et peu onéreux, est également utilisé pour la caractérisation des propriétés optiques des matériaux.

Les conditions de trempage-retrait sont fixées et seront utilisées par la suite pour l'ensemble des dépôts:

- vitesse de trempage et de retrait égale à 200 mm/min,
- le substrat reste immergé 30s dans la solution avant d'être retiré. Ce temps permet de rétablir l'équilibre dans la solution après les turbulences causées par l'immersion du substrat.

La Figure 4 montre l'évolution de l'épaisseur d'une monocouche de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  mesurée à l'aide d'un profilomètre à contact pour des concentrations en particules variables. L'épaisseur la plus faible obtenue est de l'ordre de 300 nm pour une concentration de 63 g/L. Par exemple, l'épaisseur d'une couche est quadruplée quand on passe d'une concentration en particules de 63 g/L à une concentration de 115 g/L.

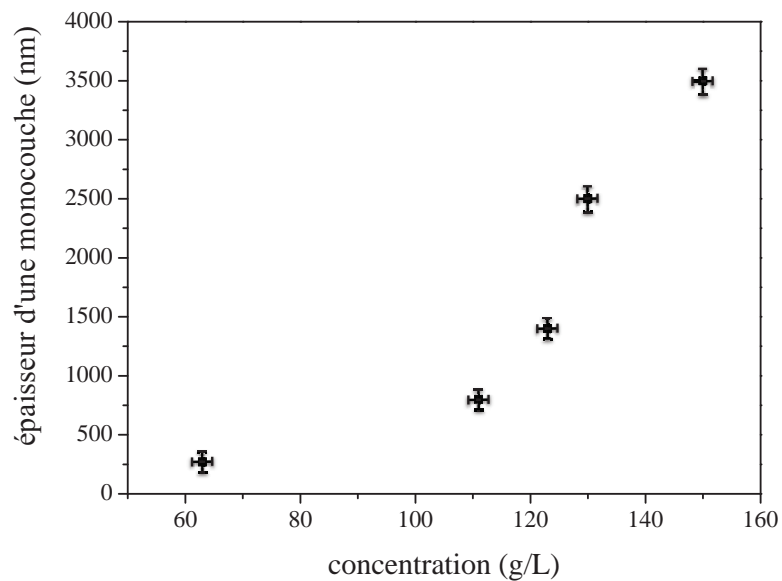


Figure 4: Epaisseur d'une monocouche d'oxyde  $Mn_{0.99}Co_{2.01}O_4$  en fonction de la concentration en particules

L'épaisseur d'une monocouche de  $Mn_{0.99}Co_{2.01}O_4$  sur substrat de verre, mesurée à l'aide d'un profilomètre à contact (Figure 5), correspond à 270 nm pour une dispersion colloïdale de concentration en particules de 60 g/L.

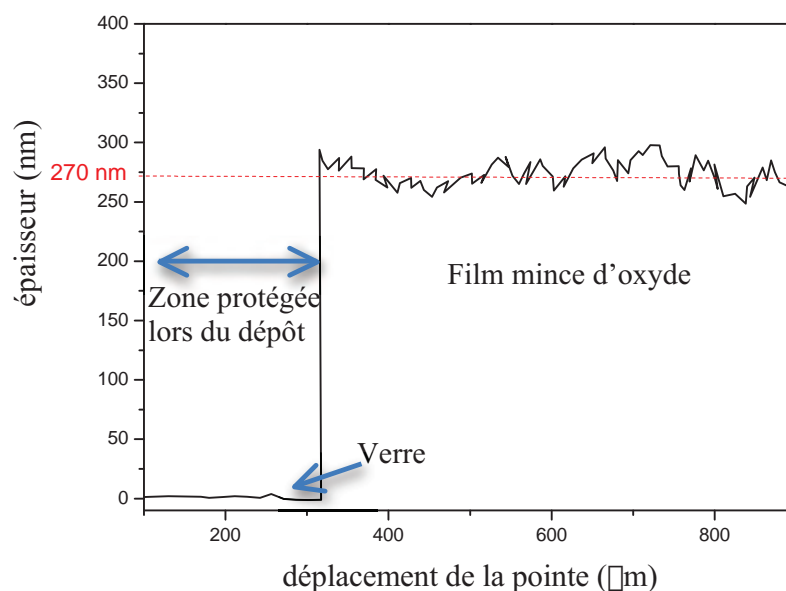


Figure 5 : Epaisseur d'une monocouche de  $Mn_{0.99}Co_{2.01}O_4$  pour une concentration de 60 g/L

*De manière à préparer des couches suffisamment minces pour pouvoir les caractériser d'un point de vue optique, une concentration en particules de 60 g/L a été fixée comme concentration type. Nous utiliserons cette concentration pour l'ensemble des dispersions colloïdales du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) et de  $Cu_2O$ .*

### I.3.4 Caractérisation des dispersions colloïdales en milieu azéotrope éthanoïque

#### I.3.4.1 Mesure de la taille hydrodynamique

La distribution granulométrique des particules dans les dispersions colloïdales est mesurée par la diffusion quasi-élastique de la lumière, également nommée spectroscopie par corrélation de photons ou DLS (Dynamic Light Scattering). Par défaut, la distribution granulométrique (pondération en intensité et en volume) est calculée par la méthode des cumulants, généralement utilisée dans le cas de distributions monodisperses (voir chapitre II). La distribution en nombre est calculée à partir de la distribution en intensité par la théorie de Mie. La représentation de la distribution en volume nécessite de connaître les indices de réfraction du milieu et des particules.

Pour pouvoir caractériser la distribution granulométrique, le signal détecté doit être inférieur au seuil de saturation de l'appareil. Outre la concentration en particules de nos dispersions colloïdale (fixé à 60 g/L), il faut aussi tenir compte de la nature des particules constituant la dispersion. Les oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) et de  $Cu_2O$  présentent des *gap* optiques correspondant à une bonne absorption de lumière sur la gamme (UV-Vis). Le rayonnement incident d'analyse étant de 633 nm (gamme du visible), il faut travailler avec des dispersions colloïdales fortement diluées (50 fois la solution mère) pour permettre l'analyse par DLS.

Des précautions ont été prises pour la réalisation des dispersions colloïdales diluées de manière à pouvoir extrapoler les résultats obtenus aux dispersions colloïdales concentrées : les dispersions colloïdales diluées présentent les mêmes conditions physico-chimiques de salinité et de pH que les dispersions colloïdales concentrées (voir chapitre II).

Dans notre étude, la distribution granulométrique des particules, dans chaque dispersion colloïdale diluée, a été obtenue à partir de trois prélèvements (avec une moyenne de dix mesures par prélèvement) pour assurer une mesure représentative. Les incertitudes trouvées sont de  $\pm 5$  nm sur l'ensemble des compositions.



- cas de la dispersion d'oxydes issus du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) :

La Figure 6 représente la distribution granulométrique des particules contenues dans les dispersions colloïdales d'oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ).

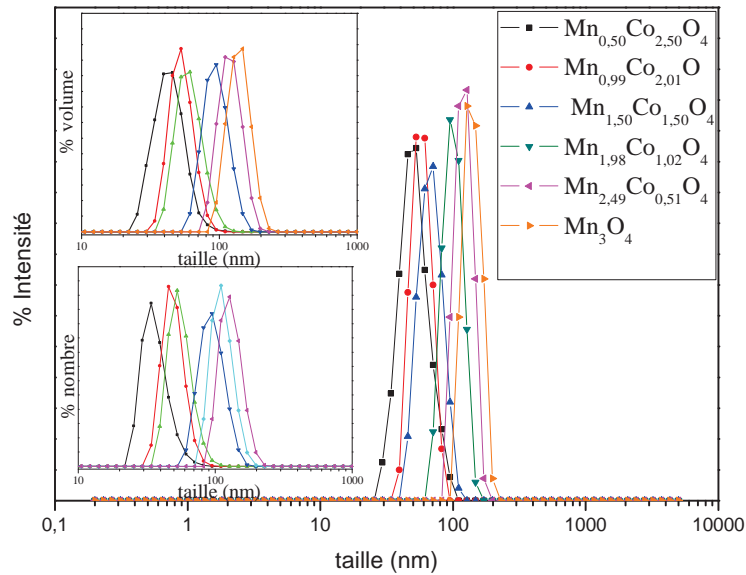


Figure 6 : Distribution granulométrique (pondérations en intensité, volume et nombre) de particules contenues dans les dispersions colloïdales d'oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) à température ambiante.

Les valeurs des distributions granulométriques des particules contenues dans les différentes dispersions colloïdales d'oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) sont répertoriées dans le Tableau 4 :

Composition chimique	$Mn_3O_4$	$Mn_{2.49}Co_{0.51}O_4$	$Mn_{1.98}Co_{1.02}O_4$	$Mn_{1.50}Co_{1.50}O_4$	$Mn_{0.99}Co_{2.01}O_4$	$Mn_{0.50}Co_{2.50}O_4$
Distribution en Intensité (nm)	148	128	95	71	53	46
Distribution en Volume (nm)	148	128	95	61	53	46
Distribution en Nombre (nm)	128	110	90	53	46	34

Tableau 4 : Distributions granulométriques des particules (pondérations en intensité, volume et nombre) contenues dans les dispersions colloïdales d'oxydes de  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) à température ambiante.

Les dispersions colloïdales d'oxydes présentent un seul type de population de particules pour chaque composition. La méthode des cumulants, qui est applicable à une répartition monomodale étroite, est donc bien adaptée à notre étude.

Lorsque la teneur en manganèse croît dans les oxydes, le diamètre hydrodynamique moyen augmente. La distribution granulométrique passe de  $46 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  (pondérations en intensité) pour la composition la plus riche en cobalt  $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{2,5}\text{O}_4$  à  $148 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  (pondérations en intensité) pour la composition la plus riche en manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

- cas des dispersions colloïdales d'oxydes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  :

La Figure 7 représente la distribution granulométrique de particules contenues dans une dispersion colloïdale de  $\text{Cu}_2\text{O}$  .

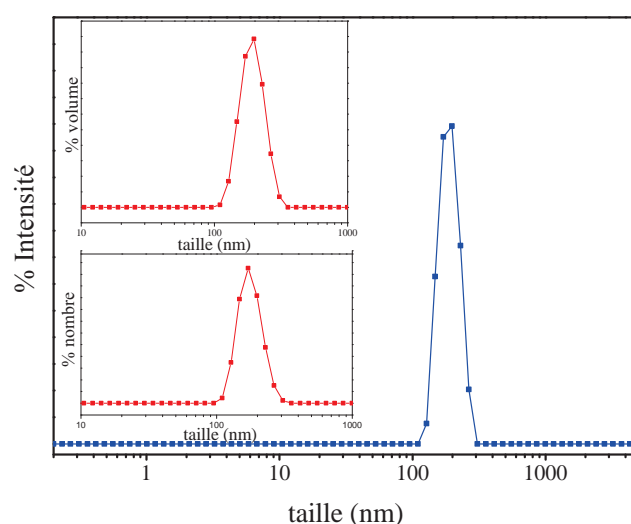


Figure 7 : Distribution granulométrique de particules (pondérations en intensité, volume et nombre) issues d'une dispersion colloïdale de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à température ambiante.

Les valeurs des distributions granulométriques de particules contenues dans la dispersion colloïdale de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont répertoriées dans le Tableau 5 :

Composition chimique	$\text{Cu}_2\text{O}$
Distribution en Intensité (nm)	198
Distribution en Volume (nm)	198
Distribution en Nombre (nm)	171

Tableau 5 : Distribution granulométrique de particules (pondérations en intensité, volume et nombre) constituant la dispersion colloïdale d'oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  à température ambiante.

Comme pour l'analyse des dispersions colloïdales constituées des oxydes issus du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ), la distribution granulométrique (Figure 7) présente ici un seul type de population de particules avec une valeur moyenne de 198 nm (pondérations en intensité et en volume). La méthode des cumulants est aussi adaptée pour l'étude granulométrique des particules constituant les dispersions colloïdales diluées de  $Cu_2O$ .

Une taille de  $198 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  (pondérations en intensité) correspond à la taille des agglomérats présents dans la dispersion colloïdale diluée ; ce qui comme précédemment reste une taille hydrodynamique acceptable pour leur stabilisation.

#### I.3.4.2 Potentiel zêta

Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe I.2.1.1, le potentiel zêta ( $\zeta$ ) est calculé par l'appareil (Zetasizer 3000 de chez Malvern Instrument) à partir des mobilités électrophorétiques ( $U_e$ ) selon l'équation notée 1 de Smoluchovski et la fonction d'Henry.

Les valeurs de potentiels zêta ainsi que leur mobilités électrophorétiques sont répertoriées dans le Tableau 6:

Composition chimique	$Mn_3O_4$	$Mn_{2,49}Co_{0,51}O_4$	$Mn_{1,98}Co_{1,02}O_4$	$Mn_{1,50}Co_{1,50}O_4$	$Mn_{0,99}Co_{2,01}O_4$	$Mn_{0,50}Co_{2,50}O_4$	$Cu_2O$
Potentiel zêta (mV)	33	36	40	38	43	44	36
Mobilité électrophorétique ( $\mu\text{m.cm/Vs}$ )	2,6	2,8	3	2,8	3,2	3,3	2,8

Tableau 6 : Valeurs des potentiels zêta obtenues pour différentes compositions des dispersions à température ambiante.

Les valeurs de potentiels zêta calculées à partir des données de mobilités électrophorétiques sont cohérentes (Tableau 6).

Des valeurs de potentiels supérieures à +35 mV ont été observées pour l'ensemble des compositions, montrant la stabilité des particules en suspension due aux répulsions électrostatiques entre particules.

Dans le cas des dispersions diluées d'oxydes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ), on observe à des valeurs de potentiels zêta équivalentes, une augmentation de la taille des particules

lorsque la teneur en cobalt augmente.

Différentes hypothèses peuvent expliquer l'origine de cette évolution ; celles qui nous paraissent être les plus pertinentes sont :

- (1) la valeur du pH de peptisation,
- (2) la morphologie des particules,
- (3) l'agglomération préférentielle intervenue durant la synthèse.

Hypothèse (1):

Lors de l'étape de peptisation, un pH de 6 a été utilisé pour stabiliser les dispersions colloïdales des différents oxydes en milieu aqueux. Dans le cas des oxydes  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ), cette valeur se trouve d'autant plus proche de la valeur des PIE que la teneur en cobalt est faible ( $x \leq 1,5$ ) : l'écart le plus faible observé est d'une unité et correspond à la composition la plus riche en manganèse  $Mn_3O_4$ . Le changement de solvant (passage de l'eau au milieu azéotrope éthanoïque) induit une diminution globale de la constante diélectrique du solvant, ce qui réduit les répulsions électrostatiques entre particules.

Une des explications de cette évolution de la distribution en taille des particules en milieu azéotrope éthanoïque pourrait être le pH auquel sont peptisées les dispersions d'oxydes en milieu aqueux. Il ne serait pas adapté aux dispersions d'oxydes de compositions riches en manganèse ( $x \leq 1,5$ ). Le pH de peptisation serait trop proche du PIE. Ainsi, pour les compositions extrêmes, lors du changement de solvant, la valeur de la charge de surface serait insuffisante pour limiter l'apparition d'agrégats de particules.

Hypothèse (2) :

Les caractéristiques intrinsèques d'un composé, notamment son arrangement structural, peuvent avoir une influence sur la morphologie des particules. Ainsi pour les compositions les plus riches en manganèse qui cristallisent dans un système quadratique, des morphologies polyédriques sont observées. Des interactions attractives de type pointe-pointe ou pointe-face peuvent alors apparaître, favorisant l'agrégation de particules.

### Hypothèse (3)

Durant l'étape de synthèse, un même protocole de précipitation a été utilisé pour l'ensemble des compositions. Il n'est pas à exclure que les oxydes dont la teneur en cobalt et manganèse varie, aient le même comportement devant les phénomènes d'agglomération (formation de liaisons chimiques entre particules) qui pourraient survenir. Dans le cas où la diminution de la teneur en cobalt augmente la sensibilité à l'agglomération, les agglomérats formés ne pourraient être détruits ultérieurement par la peptisation aux ultrasons.

***L'hypothèse (1) semble la plus vraisemblable selon nous. Le pH de 6, proche des PIE des oxydes riches en manganèse et la nature du solvant doivent être les principaux facteurs de l'augmentation de la taille observée.***

#### I.3.4.3 Comportement rhéologique des dispersions colloïdales

La rhéologie détermine les propriétés d'écoulement d'un matériau à partir des données de comportement sous contrainte de cisaillement.

Comme nous l'avons rappelé au chapitre II, l'obtention de la contrainte de cisaillement  $\tau$  et de la vitesse de cisaillement ou taux de déformation  $\dot{\gamma}$  dans ces géométries simples (type cône plan, plan-plan, cylindre coaxial -type Couette), permet d'établir des rhéogrammes ou courbes d'écoulement. La viscosité permet de caractériser le comportement dynamique des dispersions soumises à un cisaillement.

Les analyses ont été faites à partir de prélèvements dans les dispersions dont la concentration en particules est de 60g/L.

- cas de la dispersion d'oxydes issus du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) :

La Figure 8 présente les évolutions des contraintes de cisaillement (a) et des viscosités (b) en fonction de la vitesse de cisaillement pour les dispersions colloïdales d'oxydes issus du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ).

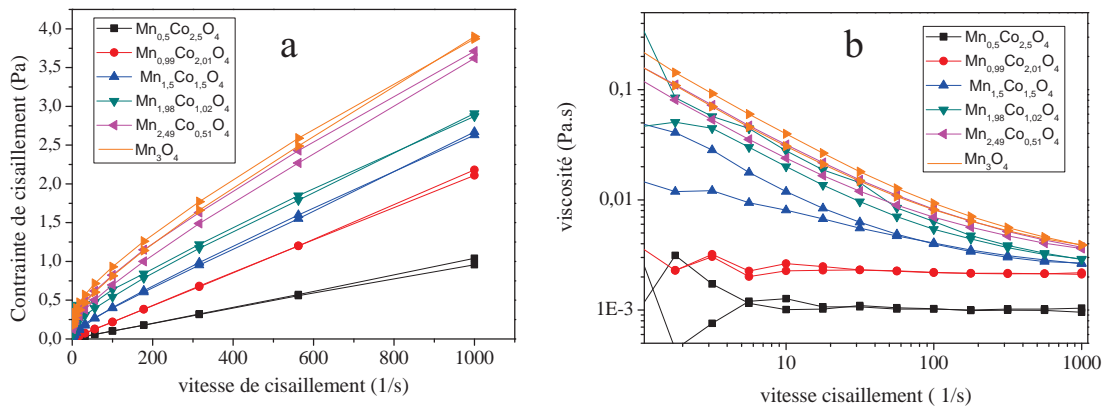


Figure 8 : Evolution des contraintes de cisaillement (a) et des viscosités (b) en fonction de la vitesse de cisaillement pour les dispersions d'oxydes issus du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ).

Deux types de comportements rhéologiques différents se distinguent:

- Pour les compositions riches en cobalt ( $x > 1,5$ ) :  $Mn_{0,99}Co_{2,01}O_4$  et  $Mn_{2,5}Co_{0,5}O_4$ , (qui cristallisent dans un système cubique), le comportement est de type Newtonien. En effet, les viscosités de ces dispersions sont constantes sur toute la plage de vitesse de cisaillement ( $0$  à  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) et sont égales respectivement à  $1 \text{ mPa.s}$  et  $2,25 \text{ mPa.s}$ .

- Pour les compositions riches en manganèse ( $x \leq 1,5$ ), cristallisant dans un système quadratique, le comportement est rhéofluidifiant et thixotrope, c'est-à-dire que la viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement (comportement rhéofluidifiant) et que la courbe présente une boucle d'hystérésis (comportement thixotrope).

- cas des dispersions colloïdales de  $Cu_2O$  :

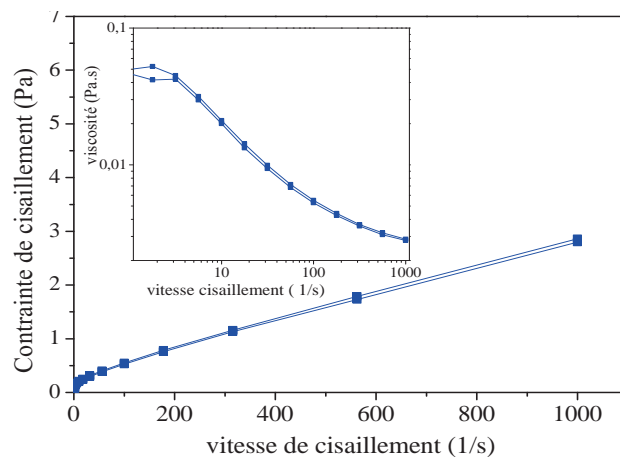


Figure 9 : Evolution des contraintes de cisaillement et des viscosités en fonction de la vitesse de cisaillement pour les dispersions d'oxydes  $Cu_2O$ .

Les dispersions de  $\text{Cu}_2\text{O}$  présentent un comportement rhéofluidifiant légèrement thixotrope.

### **Discussion :**

Les rhéogrammes obtenus pour les dispersions concentrées du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) les moins riches en cobalt ( $x \leq 1,5$ ) et ceux des dispersions de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , présentent un comportement non Newtonien de type rhéofluidifiant thixotrope. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le comportement rhéofluidifiant thixotrope est un phénomène fréquemment rencontré dans les dispersions colloïdales de particules et dépend fortement de la morphologie des particules [11] et de leur état d'agrégation [12-13].

Nous avons confronté les hypothèses émises précédemment sur la distribution granulométrique des dispersions diluées aux résultats obtenus par rhéologie sur les dispersions concentrées.

L'hypothèse (1), selon laquelle la diminution de la teneur en cobalt augmenterait l'agrégation des particules d'oxydes du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) due à un pH de peptisation égal à 6 trop proche du PIE semble donc la plus plausible. En effet, les rhéogrammes obtenus pour ces compositions ne se comportent plus comme des fluides Newtoniens et leurs viscosités diminuent avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, ceci correspond à une agrégation de particules. De plus, ces dispersions présentent un comportement thixotrope. Après la désorganisation de la dispersion à haute vitesse de cisaillement, la dispersion tend à reprendre son organisation initiale avec un certain retard. Cette évolution indique également l'agrégation de particules.

Le même raisonnement peut expliquer les phénomènes observés pour les dispersions de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

L'hypothèse (2), reliant la morphologie des oxydes riches en manganèse ( $x < 1,5$ ) à la tendance à l'agrégation semble, au contraire, difficile à admettre. En effet, de manière générale, la morphologie des particules en suspension est responsable du comportement rhéofluidifiant et/ou thixotrope, lorsque celles-ci sont fortement anisotropes (bâtonnets ou plaquettes par exemples) [11].

L'hypothèse (3), selon laquelle la sensibilité à l'agglomération n'est pas la même suivant la

teneur en cobalt peut-être plausible mais semble moins évidente à vérifier que l'hypothèse (1).

A noter que les distributions granulométriques et les potentiels zêta observés dans le cas de dispersions diluées sont considérés du même ordre de grandeur que dans les dispersions concentrées.

## II. Dépôts et caractérisations des couches minces déposées par dip-coating

Des monocouches d'épaisseurs  $\approx 300$  nm des différents oxydes ont été déposées sur des substrats de verre sodocalciques, préalablement nettoyés avec un détergent alcalin pour permettre leur caractérisation optique. Des analyses de mesure d'angle de goutte donnent des valeurs moyennes de  $27 \pm 4^\circ$  sur l'ensemble des compositions. Cette propriété est liée à l'utilisation du mélange azéotrope éthanol-eau comme solvant pour la préparation de nos dispersions colloïdales. En effet, la présence majoritaire d'éthanol permet une bonne mouillabilité des dispersions sur les substrats de verre.

Pour rappel, les paramètres de mise en forme des couches minces par trempage-retrait sont identiques pour l'ensemble des compositions :

- vitesses de trempage et de retrait égales à 200 mm/min.
- le substrat reste immergé 30s dans la solution avant d'être retiré. Ce temps permet à la dispersion de retrouver son état d'équilibre après les turbulences causées par le cisaillement de la solution lors de l'immersion du substrat.

### II.1 Caractérisations microstructurales et rugosité de monocouches d'oxydes sur substrat de verre

La qualité des dépôts (homogénéité, compacité, présence de fissures) a été évaluée de manière qualitative par MEB et la rugosité de surface des dépôts a été évaluée de manière quantitative par interférométrie optique.

#### II.1.1 Monocouche du système $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ( $0 < x < 3$ )

Les clichés de MEB de chaque monocouche d'oxyde déposée sur verre sont présentés à la Figure 10.



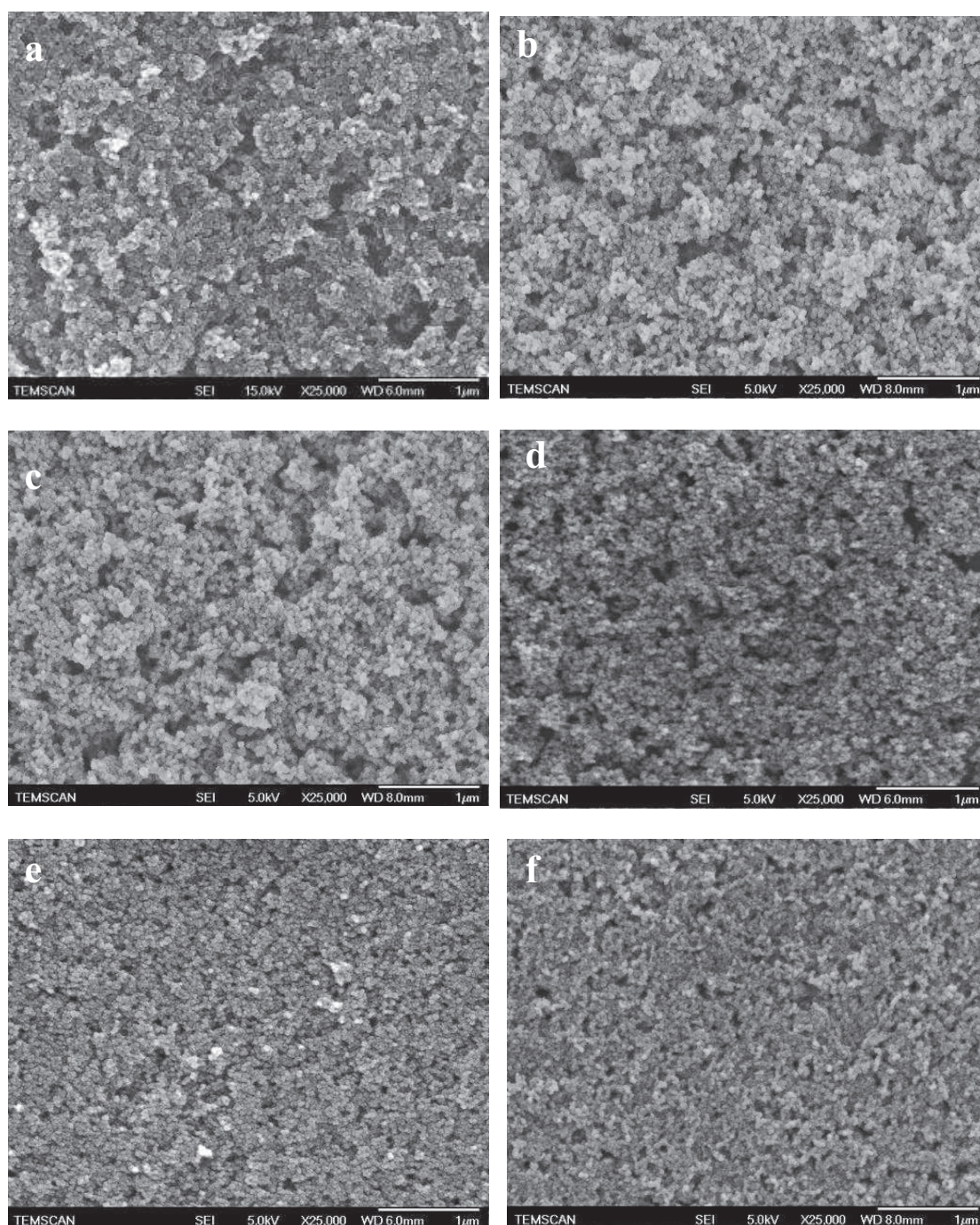


Figure 10 : Clichés de MEB FEG des monocouches d'oxydes  $Mn_3O_4$  (a),  $Mn_{2,49}Co_{0,51}O_4$  (b),  $Mn_{1,99}Co_{2,01}O_4$  (c),  $Mn_{1,5}Co_{1,5}O_4$  (d),  $Mn_{0,99}Co_{2,01}O_4$  (e) et  $Mn_{0,5}Co_{2,5}O_4$  (f) déposées après une séquence de trempage-retrait réalisée à température ambiante

L'observation des clichés de MEB de ces monocouches met en exergue des différences de taux de recouvrement du verre en fonction de la composition. L'homogénéité de la couche sur



le substrat augmente avec la teneur en cobalt. Des zones de porosité plus prononcées, impliquant des discontinuités de la couche, sont visibles pour les compositions les plus riches en manganèse. Inversement lorsque la teneur en cobalt augmente, la couche est plus uniforme et plus compacte sur le substrat.

Aucune fissuration n'est observée sur la gamme de grossissement utilisée (\*25000), quelle que soit la composition de la couche déposée.

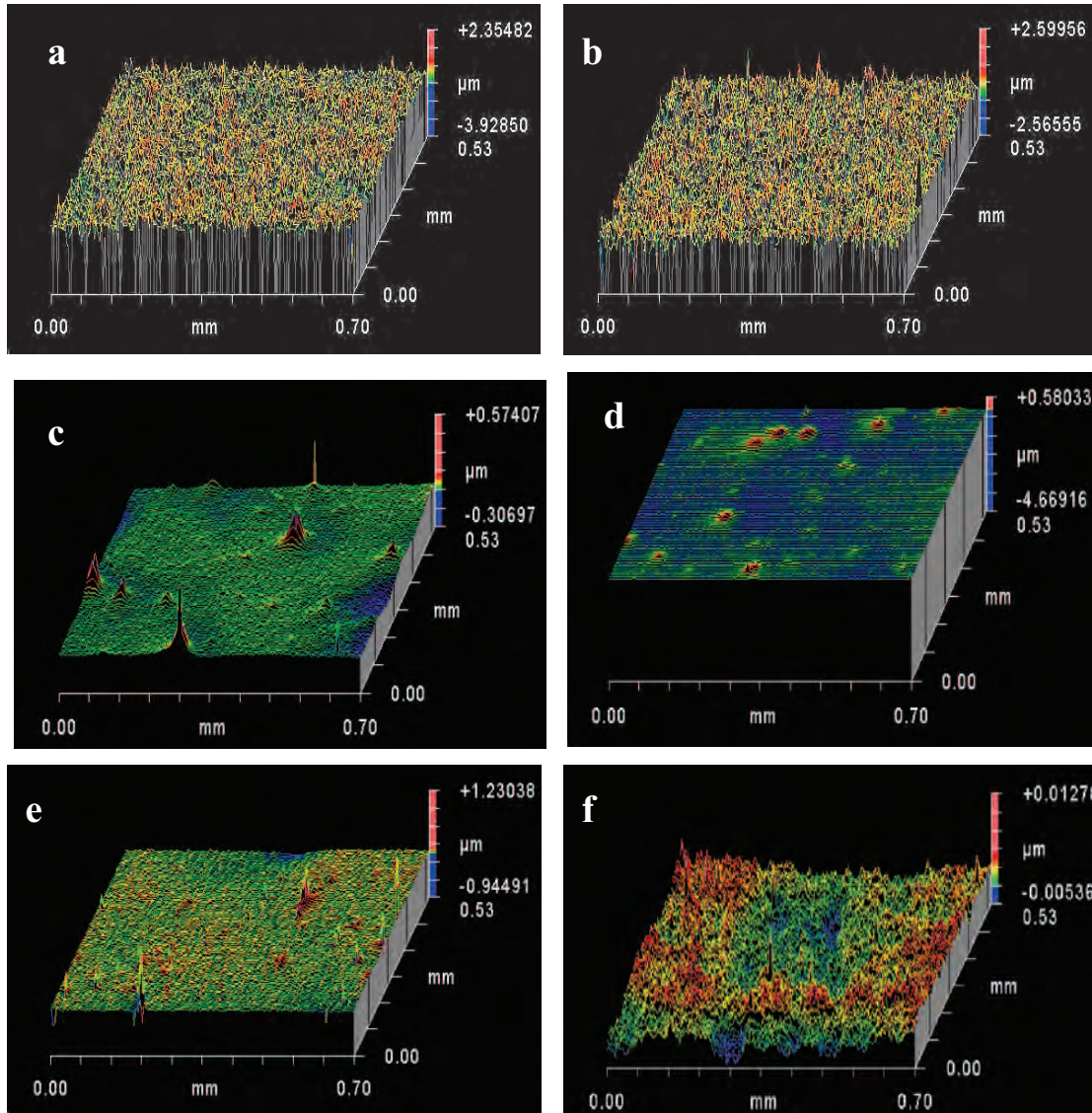


Figure 11 : Cartographie 3D de la surface des monocouches d'oxydes  $Mn_3O_4$  (a),  $Mn_{2.49}Co_{0.51}O_4$  (b),  $Mn_{1.99}Co_{2.01}O_4$  (c),  $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$  (d),  $Mn_{0.99}Co_{2.01}O_4$  (e) et  $Mn_{0.5}Co_{2.5}O_4$  (f) déposées après une séquence de trempage-retrait réalisée à température ambiante

Différents profils de surface de monocouches d'oxydes ont été générés par interférométrie optique en lumière blanche (Figure 11). La reconstruction 3D met en avant la présence de

zones non recouvertes sur le substrat pour les deux compositions les plus riches en manganèse :  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_{2,49}\text{Co}_{0,51}\text{O}_4$ . Sur ces zones le rayonnement passe à travers la couche et n'est pas réfléchi par le verre ce qui est traduit par la présence de « creux » dont la profondeur est supérieure à 4 micromètres (Figure 11 a et 11b). Le profil de surface devient de plus en plus régulier quand la teneur en cobalt augmente.

Le Tableau 7 présente les rugosités arithmétiques moyennes suivant la composition des monocouches déposées. Une grosse différence de rugosité arithmétique moyenne est observée entre les 2 compositions les plus riches en manganèse :  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{Mn}_{2,49}\text{Co}_{0,51}\text{O}_4$  et les autres compositions.

	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Mn}_{2,49}\text{Co}_{0,51}\text{O}_4$	$\text{Mn}_{1,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$	$\text{Mn}_{1,50}\text{Co}_{1,50}\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$
<b>Ra</b>	$0,23 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,03$	$0,012 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,003$	$0,012 \pm 0,002$	$0,011 \pm 0,001$

Tableau 7 : Rugosités arithmétiques moyennes pour différentes compositions des dépôts

Les compositions présentant une teneur en cobalt supérieure ou égale à 2,01 présentent une rugosité arithmétique moyenne faible caractéristique de revêtements homogènes.

### II.1.2 Monocouche de $\text{Cu}_2\text{O}$

Des zones d'hétérogénéités marquées apparaissent à la surface d'une monocouche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'épaisseur environ 300 nm déposée sur un substrat de verre (Figure 12). A titre de comparaison, le recouvrement du substrat est moins homogène que pour les monocouches d'oxydes du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ). Notons que la surface du dépôt de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ne présente pas de fissures.

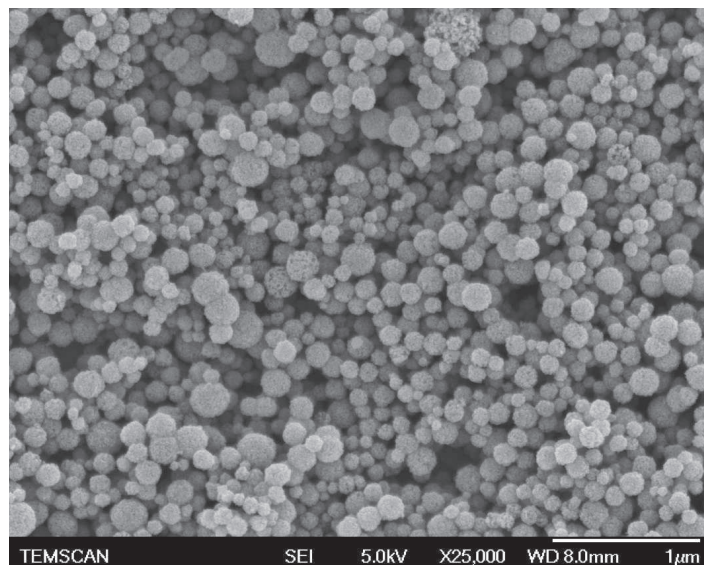


Figure 12 : Clichés de MEB à haute résolution d'une monocouche d'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$

La Figure 13 est la représentation 3D d'une monocouche de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur substrat de verre par interférométrie optique 3D de la lumière blanche. Le dépôt présente des zones de « creux » caractéristiques de zones non recouvertes par le dépôt sur le substrat.

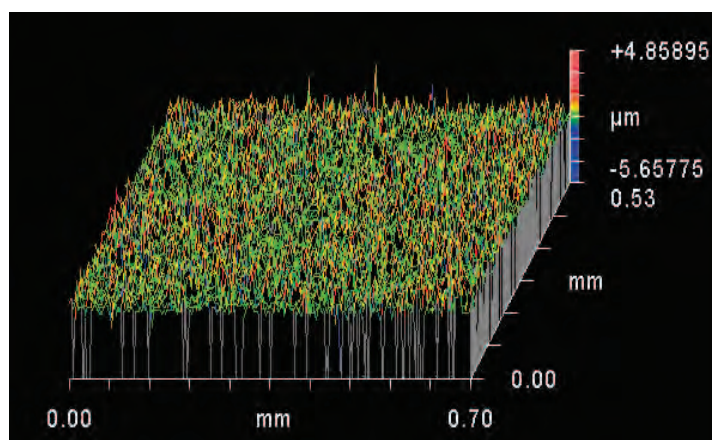


Figure 13 : Cartographie 3D de la surface d'une monocouche de  $\text{Cu}_2\text{O}$

#### Discussion sur les dépôts de monocouches des deux systèmes:

La porosité des monocouches est corrélée aux propriétés physico-chimiques des dispersions et plus particulièrement à leur stabilisation par répulsion électrostatique. Lors du séchage, les particules s'arrangent pour former une couche compacte. Xu et Anderson [16] ont montré que les forces de répulsion électrostatiques étaient responsables de l'état de porosité du film. La

probabilité pour que les particules se collent augmente avec la diminution de l'énergie de répulsion entre les particules.

Dans notre cas, les potentiels zêta diminuent quand la teneur en cobalt diminue (Tableau 6). Pendant l'étape de retrait, l'évaporation progressive du solvant entraîne le rapprochement des particules. La minimisation des forces de répulsions pour les compositions riches en manganèse limite leur réorganisation entraînant ainsi une augmentation de la porosité des couches.

Le phénomène de fissuration est lié aux contraintes mécaniques intervenant pendant le séchage du film et dont l'origine dépend de différents processus : l'évaporation, l'écoulement du liquide et les forces d'adhésion au substrat. Lors du séchage du film, ces contraintes induisent des forces de cisaillement dans le film qui, lorsqu'elles dépassent un seuil critique, entraînent la nucléation de fissures. Cette formation de fissures traduit la relaxation des contraintes dans le film.

Dans notre cas, nous n'observons pas de fissuration des dépôts pour les deux systèmes dans la gamme de grandissements utilisée (\*25000). De manière générale, la fissuration est généralement observée pour des films épais (épaisseur supérieure aux microns voire quelques dizaines de microns) avec une vitesse d'évaporation du solvant rapide (volatilité supérieure à 120 °C). Ils sont caractérisés par une épaisseur critique au delà de laquelle il y a formation de fissures [14, 15].

## II.2 Caractérisations microstructurales de multicouches d'oxydes sur substrat de verre

En vue de l'intégration de nos composés en tant qu'absorbants de lumière dans une cellule photovoltaïque en couches minces denses à jonction p-n, des dépôts multicouches ont été caractérisés pour la composition  $Mn_{1,99}Co_{2,01}O_4$  du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  à structure type spinelle (conductivité électrique théoriquement maximale pour cette composition [17]) et pour  $Cu_2O$ . Ce dernier étant déjà utilisé comme absorbant de lumière dans des cellules photovoltaïques à jonction p-n [18-19].

Nous avons étudié l'état (épaisseur, homogénéité, fissuration, etc) de dépôts multicouches déposés sur verre, d'épaisseur de l'ordre de 1 micromètre ; cette épaisseur de couche est généralement utilisée pour l'absorbant dans une cellule photovoltaïque à jonction p-n [19].



## II.2.1 Multicouches de $Mn_{1,99}Co_{2,01}O_4$

La Figure 14 montre les clichés de MEB de trois dépôts successifs d'oxyde  $Mn_{1,99}Co_{2,01}O_4$ .

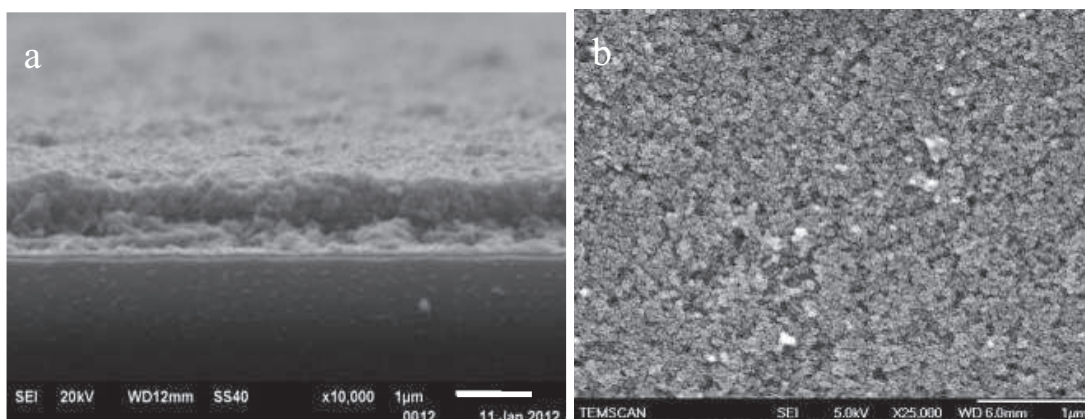


Figure 14: Clichés de MEB en coupe transversale (a) et à plat (b) pour trois dépôts successifs d'oxyde  $Mn_{1,99}Co_{2,01}O_4$

La succession de trois trempages-retraits dans la dispersion colloïdale de  $Mn_{1,99}Co_{2,01}O_4$  entraîne la formation d'un dépôt homogène, compact, d'épaisseur moyenne d'environ  $1 \mu m$  et ne présentant pas de fissures apparentes.

## II.2.2 Multicouches de $Cu_2O$

Comme précédemment, en vue de l'intégration de  $Cu_2O$  dans des cellules photovoltaïques, trois trempages-retrait successifs ont été réalisés de manière à obtenir l'épaisseur souhaitée.

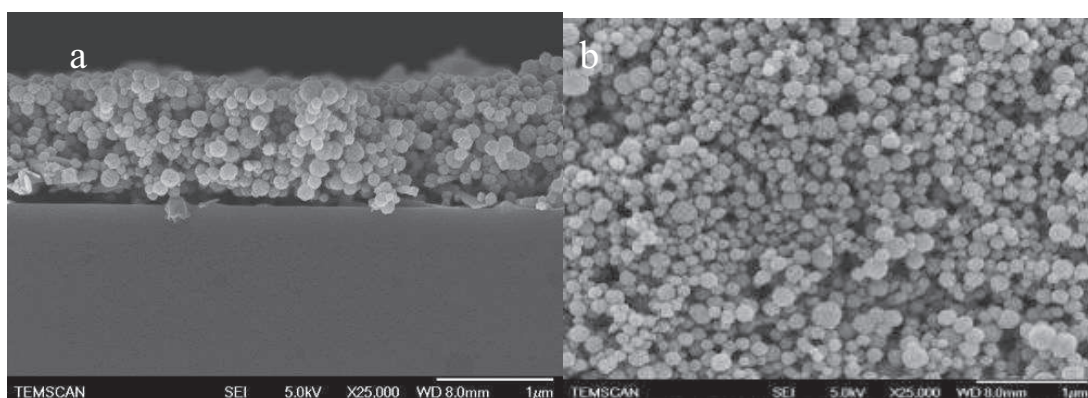


Figure 15 : Clichés de MEB en coupe transversale (a) et à plat (b) pour trois dépôts successifs de  $Cu_2O$

Comme pour  $\text{Mn}_{1,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$ , la succession de trois trempages-retraits dans la dispersion colloïdale de  $\text{Cu}_2\text{O}$  entraîne la formation d'un dépôt homogène, relativement compact, d'épaisseur moyenne d'environ  $1\mu\text{m}$ , sans présence de fissures apparentes.

## Conclusion

Une étude expérimentale des propriétés physico-chimiques des oxydes  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ) et de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , en solution aqueuse, a permis d'évaluer les propriétés acido-basiques de surface de chacun des oxydes, essentiellement par la détermination de leur points isoélectriques. Le caractère basique de la surface des oxydes du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) augmente avec la teneur en cobalt. Le point isoélectrique passe de 7 pour  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  à 10,5 pour  $\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$ .

A l'issue de cette étude, des dispersions colloïdales en milieu azéotrope éthanoïque ont été obtenues, par la stabilisation préalable des particules en solution aqueuse. Cette stabilisation des particules a été réalisée par modification de la charge de surface des particules sans l'ajout de dispersant organique. Un protocole standard d'élaboration des dispersions colloïdales a été mis au point avec un pH de peptisation de 6, pour une concentration en particules de  $60\text{g/L}$ , en vue d'élaborer des couches minces d'oxydes par trempage-retrait.

Des caractérisations en solution de ces dispersions colloïdales ont pu mettre en avant le caractère nanométrique des poudres qui les constituent. De plus, des comportements rhéologiques différents ont été observés suivant la composition en particules des dispersions colloïdales d'oxydes du système de  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x < 3$ ).

Des couches minces d'épaisseurs  $\approx 300\text{ nm}$ , homogènes et relativement compactes, ont été mises en forme après un trempage-retrait de substrat de verre pour les différentes dispersions colloïdales. Une amélioration de la compacité des dépôts d'oxydes du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) a été observée quand la teneur en cobalt augmente. Les propriétés physico-chimiques (potentiel zêta des particules et comportement rhéologique) des dispersions colloïdales ont pu être corrélées à la porosité des dépôts obtenus.

Des dépôts multicouches, homogènes, d'épaisseurs contrôlées ( $1\mu\text{m}$ ) de  $\text{Mn}_{1,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  permettent d'envisager leur future intégration dans un dispositif de cellules photovoltaïques à jonction p-n en couches minces.

### Références bibliographiques:

- [1] M.I.L.L. Oliveira, K. Chen, J.M.F. Ferreira, Influence of the deagglomeration procedure on aqueous dispersion, slip casting and sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, **2002**, 1601–1607.
- [2] M. Pohl, H. Schubert, Dispersion and de-agglomeration of nanoparticles in aqueous solutions, *International Congress for Particle Technology Partec*, **2004**.
- [3] N. Mandzy, E. Grulke, and T. Druffel, Breakage of  $\text{TiO}_2$  agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, *Powder Technology*, Vol. 160, **2005**, 121-126.
- [4] V. S. Nguyen , D. Rouxel , R.Hadji , B. Vincent , Y. Fort, Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 18, **2011**, 382–388.
- [5] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde, *Savoirs actuel InterEdition/CNRS Editions*, **1994**.
- [6] S. Kittaka, S. Sasaki, Spherical particles and their surface properties - Part 4 Spherical particles of vanadium oxide, manganese oxide and iron oxide, and their isoelectric points, *Journal of Material Science*, Vol. 22, **1987**, 557-554.
- [7] S. Kittaka, T. Morimoto, Isoelectric point of metal oxides and binary metal oxides having spinel structure, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 75, **1980**, 398-403.
- [8] M. Kosmulski, Surface Charging and Points of Zero Charge, *Surfactant Science Series*, Vol. 145, **2010**.
- [9] M. Kosmulski, Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 152, **2009**, 14–25.
- [10] S. Castillo, R.F. Cienfuegos, M.L. Fontaine, P. Lenormand, P. Bacchin, F. Ansart, Influence of the processing parameters of slurries for the deposit of nickelate thick films, *Materials Research Bulletin*, Vol. 42, **2007**, 2125-2131.
- [11] F. Pignon, A. Magnin, J.M. Piau, Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum : Identification of flow regimes and rheometric consequences, *Journal of Rheology*, Vol. 40, **1996**, 573-587.
- [12] C. Prestidge, I.Ametov, Cation effect during aggregations and agglomeration of gibbsite particles under synthetic bayer crystallation conditions, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 209, **2000**, 924-933.
- [13] A. Halfon et S. Kaliaguine, Alumina trihydrate crystallization. Part 2. A model of agglomeration, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 54, **1976**, 168–172.
- [14] V. Lazarus, L.Pauchard, From craquelures to spiral crack pattern : Influence of layer thickness on the crack pattern induced by dessication, *Soft Matter*, Vol. 7, **2011**, 2552-2559.
- [15] A Diaz-Parralejo, A.L. Ortiz, R. Caruso, F. Guiberteau, Effect of type of solvent alcohol and its molar proportion on the drying critical thickness of  $\text{ZrO}_2$ -3 mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films prepared by the sol-gel method, *Surface & coatings Technology*, Vol. 205, **2011**, 3540-3545.



- [16] Q. Xu, M.A. Anderson, Synthesis of porosity controlled ceramic membranes, *Journal of Materials Research*, Vol. 6, **1991**, 1073–1081.
- [17] H. Bordeneuve, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R. Smith, E. Suard, A. Rousset, Structural variations and cation distributions in  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) dense ceramics using neutron diffraction data, *Solid State Sciences*, Vol. 12, **2010**, 379–386.
- [18] K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, Goutam K. Paul, T. Sakurai, Thin film deposition of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and application for solar cells, *Solar Energy*, Vol. 80, **2006**, 715–722.
- [19] S.H. Jeong, E. S. Aydil, Heteroepitaxial growth of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin film on ZnO by metal organic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 311, **2009**, 4188–4192.



## CHAPITRE VI

PROPRIETES ET APPLICATIONS  
OPTOELECTRONIQUES-  
PROPRIETES CATALYTIQUES



## Introduction

Les oxydes semi-conducteurs photosensibles sont très recherchés aussi bien pour des applications photochimiques (photocatalyse, génération d'hydrogène, etc) que photophysiques (photovoltaïque). Le point commun entre ces applications étant l'utilisation de porteurs (électrons et/ou trous) générés par l'irradiation du semi-conducteur photosensible.

Dans le cadre de notre étude, les matériaux synthétisés doivent absorber la lumière sur la plus large gamme possible de longueurs d'ondes dans et autour du visible. Parmi les oxydes de métaux de transition, ceux de structure spinelle à faible *gap*, stables chimiquement, sont de bons candidats. En effet, les manganites, cobaltites, ou d'autres oxydes de type spinelle à base de cuivre, de fer ou de nickel, d'apparence sombre, sont de forts absorbants de lumière. Les propriétés de conduction électrique des spinelles sont généralement attribuées à un transfert de charge par *hopping* de polarons; ce dernier peut être modulé par modification de la distribution cationique de l'oxyde. La cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  est l'oxyde absorbant le plus étudié dans le domaine du photovoltaïque. Les natures des bandes de valence et de conduction lui confèrent des propriétés d'absorption et de conduction très intéressantes.

A la surface de certains oxydes de type spinelle, des réactions d'oxydo-réduction peuvent aussi avoir lieu dues à la multivalence des cations qui composent la structure. Cette propriété intrinsèque fait de ces matériaux des candidats également privilégiés pour la catalyse hétérogène.

Dans une première partie, nous étudierons les propriétés opto-électroniques des couches minces d'oxydes du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  préalablement déposées sur des substrats de verre sodocalciques. A partir des mesures optiques obtenues, nous déterminerons les *gap* des différents composés. Les multiples mécanismes (transitions électroniques) responsables des profils d'absorption seront exposés.

Dans une deuxième partie, une étude sur l'état topographique et microstructural d'une couche mince crue de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  sur substrat d'acier K41X sera présentée. Puis, une étude plus approfondie sur les conditions de frittage de la couche d'oxyde sur acier permettra de préfigurer son mode de densification. Pour finir, une tentative d'élaboration d'un dispositif complet de cellule à jonction p-n sera présentée.

Dans une dernière partie, des tests catalytiques sur les composés  $\text{CoOOH}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  montrent de très intéressantes propriétés sur l'oxydation du monoxyde de carbone et du propane.

**I. Propriétés optoélectroniques des oxydes  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x < 3$ ) et de  $Cu_2O$** 

Les propriétés optiques des différents oxydes ont été déterminées à température ambiante à partir des mesures de transmittance (T) et de réflectance (R), sur couche mince d'épaisseur proche de 300 nm déposée sur substrat de verre. La gamme de mesure s'étend de l'ultraviolet (UV) puis du visible (VIS) jusqu'au proche infrarouge (proche IR), soit sur des longueurs d'ondes variant de 300 à 1100 nm.

Les propriétés de transfert et de conduction électronique des matériaux peuvent être extraites des données expérimentales de mesures des propriétés optiques par la détermination des différences énergétiques entre le niveau occupé en électrons le plus haut constituant la bande de valence et le niveau le plus bas vide de la bande de conduction.

Les spectres d'absorbance, déduits des mesures de T et R, sont obtenus à partir de l'expression simplifiée suivante :

$$A = 1 - T - R \quad \text{Equation 1}$$

La largeur de bande interdite ( $E_g$ ) de chaque oxyde a été déterminée pour une épaisseur d de couche à partir des valeurs des coefficients d'adsorption  $\alpha$  en traçant la courbe  $(\alpha hv)^x$  en fonction de  $hv$  selon la relation de Tauc [1]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1-R}{T} \right) \quad \text{Equation 2}$$

Suivant la valeur de l'exposant  $x = 1/2$  (transition indirecte) ou 2 (transition directe), la courbe  $(\alpha hv)^x$  peut être extrapolée linéairement pour intercepter l'axe des abscisses ( $hv$ ) de manière à définir la valeur du *gap* E.

Des substrats de verre sodocalcique d'épaisseur 5 mm, communément utilisés en laboratoire, ont été choisis pour l'étude des propriétés optiques des dépôts de couches minces.

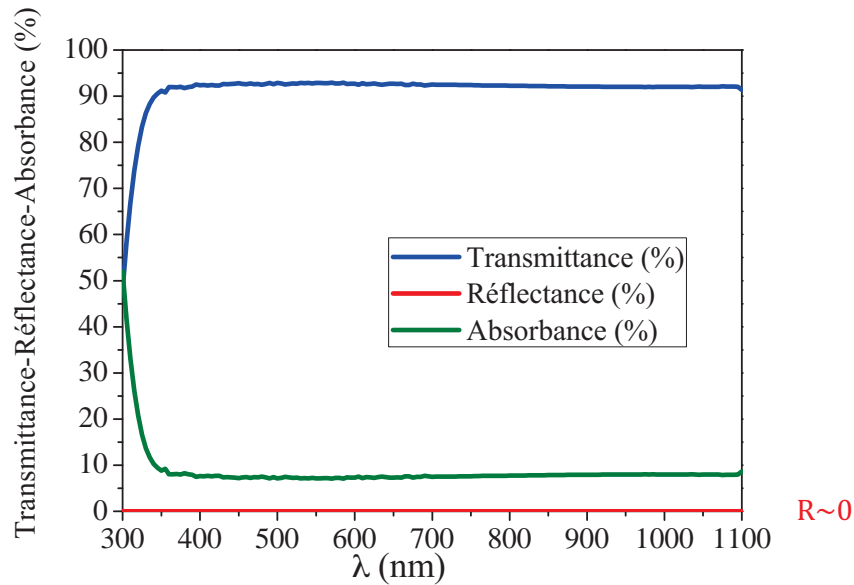


Figure 1: Transmittance, Réflectance et Absorbance du substrat de verre sodocalcique

De tels substrats présentent une absorption très faible sur une grande partie de la gamme spectrale étudiée (7% de 360 à 1100 nm), mais ils absorbent tout de même de façon progressive dans l'UV, sous 360 nm (Figure 1). La réflectance est nulle de telle sorte que  $T=1-A$ . Ces données seront systématiquement prises en considération pour les mesures de transmittance et de réflectance réalisées sur les couches minces d'oxydes.

### I.1 Absorbance UV-VIS-IR et $E_g$ de $Mn_3O_4$

Le spectre d'absorbance de  $Mn_3O_4$ , représenté sur la Figure 2, obtenu à partir des mesures de transmittance et de réflectance, est en accord avec la littérature [2]. Trois régions distinctes peuvent être caractérisées selon l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde :

I : dans la gamme des UV (sous 400nm) où l'absorbance est maximale (~98%) et varie peu ;

II : de 400 à 600 nm où l'absorbance décroît brutalement et de manière quasi-linéaire jusqu'à ~17%;

III : au-delà de 600 nm où la diminution de l'absorbance est plus progressive et devient nulle dans l'IR.

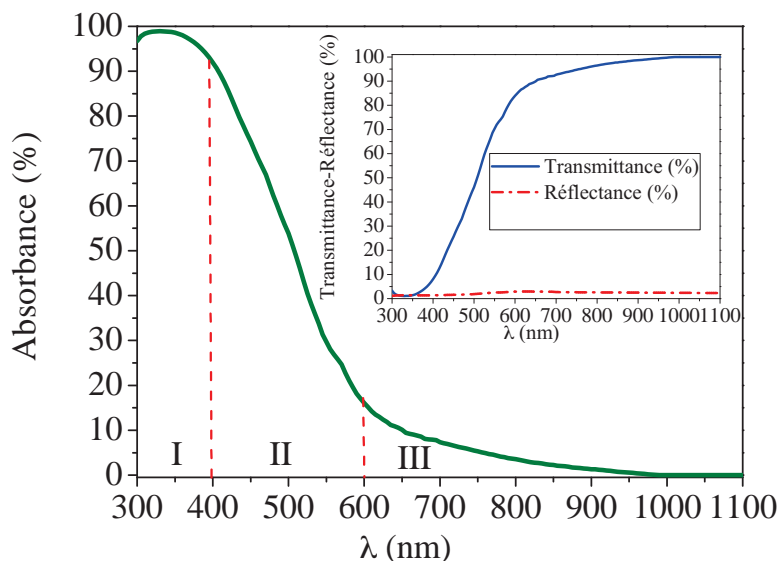


Figure 2 : Spectres de transmittance, de réflectance et d'absorbance de  $Mn_3O_4$ .

La manganite  $Mn_3O_4$  présente généralement la distribution cationique  $Mn^{2+}[Mn^{3+}]_2O_4$ , où  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ) est situé sur le site tétraédrique et en configuration haut spin (HS) telle que chacune des cinq orbitales contienne un électron ( $^2e\ ^3t_2$ ) ;  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) situé en site octaédrique, également en configuration HS, présente la configuration électronique ( $^3t_{2g}\ ^1e_g$ ) avec une levée de dégénérescence des niveaux  $e_g$  liée à l'effet Jahn-Teller.

La propriété habituelle d'isolant électrique du spinelle normal  $Mn_3O_4$  n'est pas forcément contradictoire avec le faible écart énergétique entre les positions des bandes de valence et de conduction caractéristiques d'un semi-conducteur :

- dans le premier cas, la large résistivité électrique de cet oxyde à structure spinelle est due à l'isolement d'un seul type de cations sur chaque site cristallographique, qui empêche la conduction électrique par saut de polarons autrement observée lorsque deux cations d'un même élément se trouvent sur un même site (de préférence, octaédrique, compte-tenu des distances inter-sites plus faibles).
- dans le second cas, les niveaux d'énergie, liés aux orbitales atomiques comme définis par la théorie des bandes, peuvent être raisonnablement distants ( $E_g < 3\text{eV}$ ) pour permettre la création de paires  $e^-/h^+$  après absorbance solaire, par exemple.

L'absorbance maximale observée dans la gamme des UV (région I) est généralement attribuée à un transfert de charges des orbitales p de l'oxygène vers les niveaux permis des orbitales d des cations  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{3+}$  [2, 3, 4]. Les légères inflexions de courbe d'absorbance observées à des valeurs de longueurs d'onde proches de 570 nm et 700 nm peuvent être associées à des



transitions d-d intra-atomiques entre  $Mn^{3+}$  situés en champ cristallin octaédrique (région II). Enfin, à plus fortes longueurs d'ondes, les interactions sont plus faibles et deviennent négligeables dans la région du proche IR (région III) [4].

Le *gap* optique a été déterminé à partir de la relation de Tauc [Tauc], comme indiqué au chapitre II. La meilleure interpolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^x$  en fonction de  $h\nu$ , est obtenue pour  $x=2$ , mettant en évidence la présence d'un *gap* direct observé dans  $Mn_3O_4$ .

L'intersection de la droite, obtenue par extrapolation linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^x$  avec l'axe des abscisses ( $E=h\nu$ ), conduit à une valeur de *gap* optique direct de 2,6 eV, proche de celle obtenue par Xu et al. [5] en 2006 ( $E_g = 2.54\text{eV}$ ) sur films de  $Mn_3O_4$  préparés par dépôt chimique en solution. Un *gap* de 2.36 eV a par ailleurs été déterminé sur film mince mais les auteurs ont attribué cette plus faible valeur à la présence résiduelle d'une phase hydroxylée [6]. A l'inverse, une valeur de *gap* de l'ordre de 3.3eV a été mesurée dans le cas de nanoparticules sphériques de  $Mn_3O_4$  [7]. Ce décalage du *gap* vers les fortes valeurs en énergie (associé au décalage du front d'absorption vers le bleu) prend place en raison d'un confinement quantique lié à la diminution de la taille des particules par la séparation de la bande continue du solide en niveaux discrets. Les *gap* optiques importants sont intéressants pour des applications optoélectroniques d'émission de lumière dans les régions de faibles longueurs d'onde. La valeur atténuée du *gap* du matériau, comme nous avons pu l'observer, montre quant à elle, son aptitude à la collecte de l'énergie solaire et son potentiel d'utilisation dans des systèmes photovoltaïques, notamment.

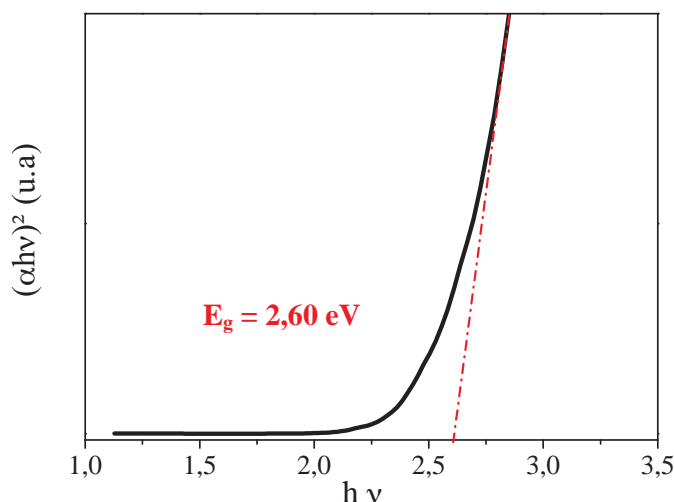


Figure 3 : Détermination du *gap* de  $Mn_3O_4$  par l'intersection de l'extrapolation linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ )

I.2 Absorbance UV-VIS-IR et  $E_g$  de  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ )

Les évolutions des spectres d'absorbance pour les composés mixtes du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) sont similaires à celles de  $Mn_3O_4$  avec une diminution générale de l'absorbance quand la longueur d'onde augmente (Figure 4).

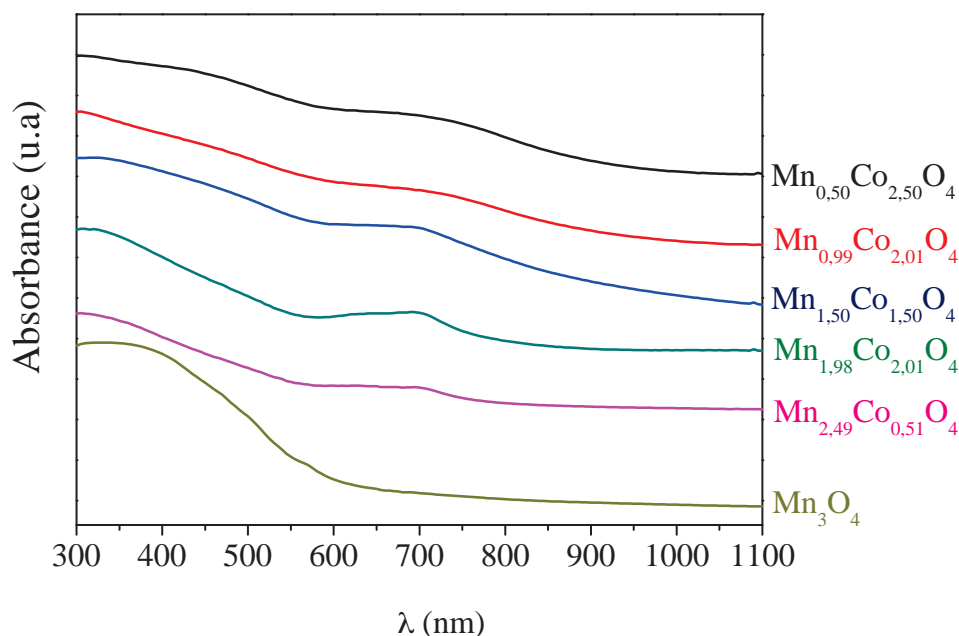


Figure 4 : Spectres d'absorbance des couches minces d'oxyde du système  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ).

La présence de cobalt dans la structure spinelle  $Mn_3O_4$  induit l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption proche de 700 nm. Cette bande d'absorption est également observée dans le cas de l'oxyde simple  $Co_3O_4$  [8]. Dans cette oxyde, la distribution cationique généralement rencontrée est la suivante :  $Co^{2+}[Co^{3+}]_2O_4$  où les ions  $Co^{2+}$  sont situés en sites tétraédriques selon une configuration haut spin  $3d^7$  ( $4t_2^3e$ ) tandis que les ions  $Co^{3+}$  occupent les sites octaédriques selon une configuration bas spin  $3d^6$  ( $6t_{2g}^0e_g$ ). Une première bande d'absorption située dans la gamme de l'UV est attribuée à un transfert de charge inter-atomiques (anion-cation), dans le cas de  $Co_3O_4$ , des orbitales  $O^{2-}$  ( $2p^6$ ) vers les orbitales  $Co^{2+}$  ( $3d^7$ ) ainsi que des orbitales  $O^{2-}$  ( $2p^6$ ) vers les orbitales  $Co^{3+}$  ( $3d^6$ ) [9]. La présence de la bande d'absorption vers 700 nm est expliquée par le transfert de charge inter-atomiques (cation-cation) entre les orbitales  $d(t_{2g})$  du cation  $Co^{3+}$  en sites octaédriques et les orbitales  $d(t_2)$  du cation  $Co^{2+}$  en sites tétraédriques [9, 10].

Les mesures par diffraction des neutrons sur les composés  $Mn_{0,99}Co_{2,01}O_4$  et  $Mn_{1,98}Co_{1,02}O_4$  mettent en évidence la présence de  $Co^{2+}$  et  $Co^{3+}$  sur les deux sites cristallographiques de la structure de type spinelle (voir chapitre IV). La bande d'adsorption présente dans la gamme du

visible pour les composés  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) pourrait être ainsi liée à la transition interatomique cation-cation :  $Co^{3+} d(t_{2g}) \rightarrow Co^{2+} d(t_2)$ . Cependant il n'est pas à exclure que d'autres transitions interatomiques cations-cations peuvent avoir lieu en lien avec la présence de  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ . Les *gap* optiques des oxydes  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) obtenus à partir de la relation de Tauc présentent la meilleure interpolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^x$  en fonction de  $h\nu$ , pour  $x=2$ , mettant en évidence la présence de deux *gap* directs dans ces oxydes (Figure 5). Le Tableau 1 répertorie la valeur des deux *gap* directs pour chaque composition.

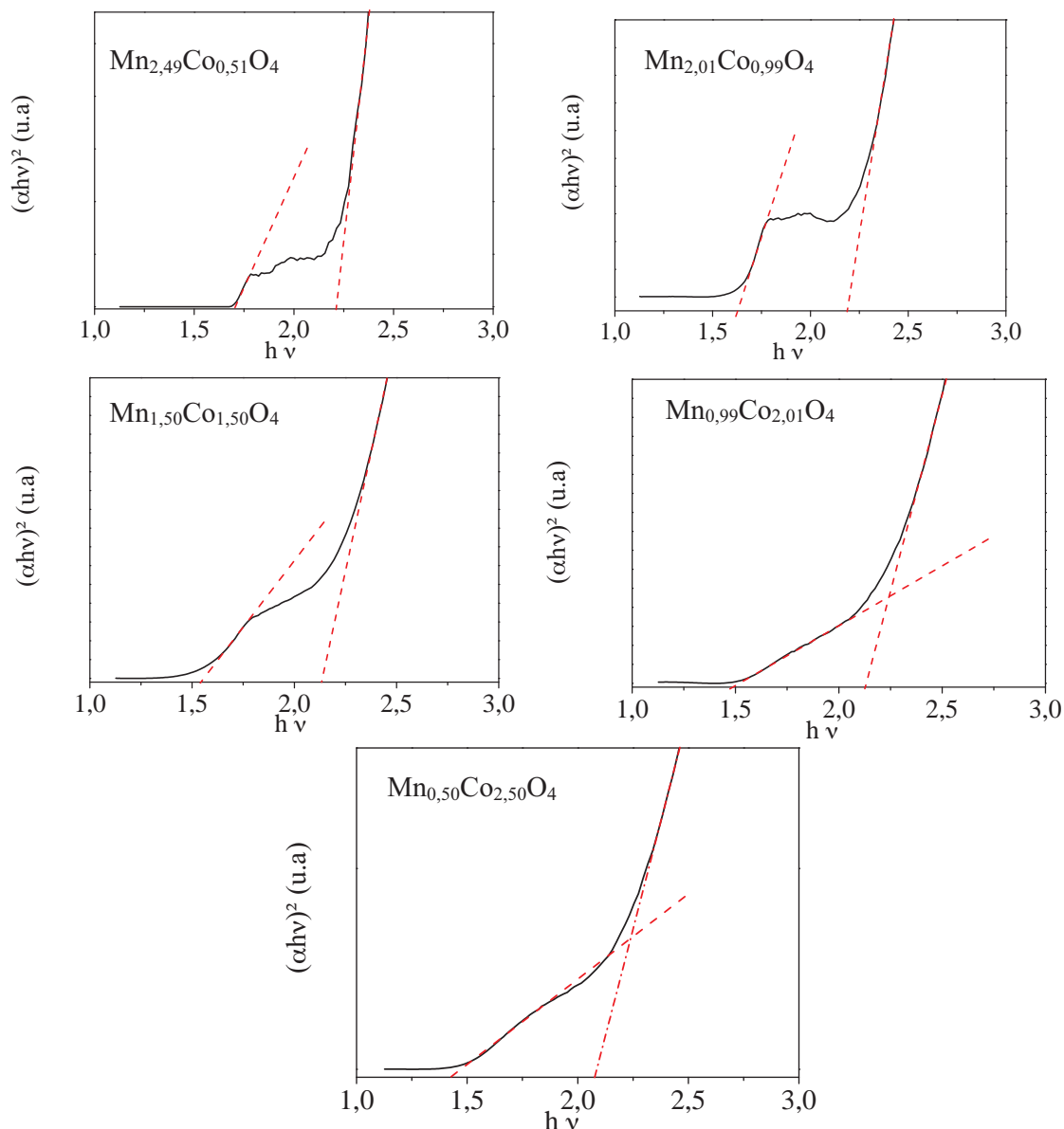


Figure 5 : Détermination des *gap* des oxydes  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 < x < 3$ ) déterminés par l'intersection de l'extrapolation linéaire de la courbe de  $\alpha h\nu^2$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ )

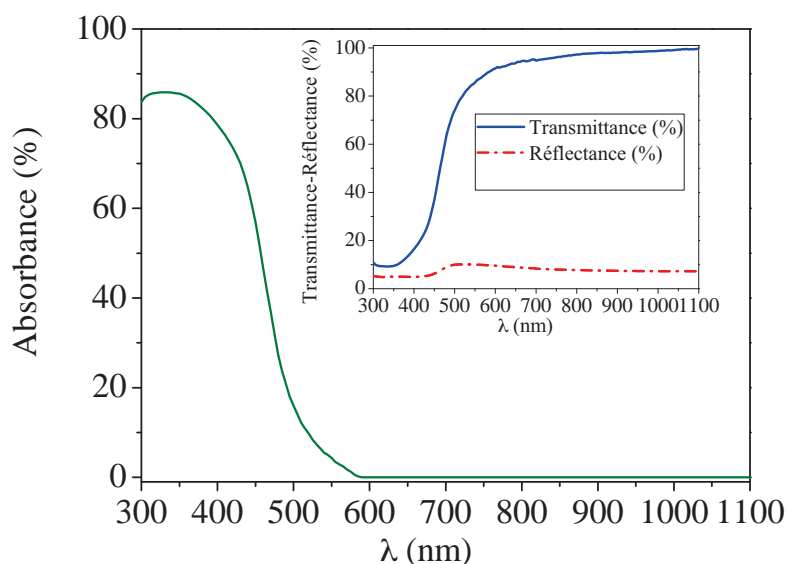
Composition chimique	$\text{Mn}_{2,49}\text{Co}_{0,51}\text{O}_4$		$\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$		$\text{Mn}_{1,50}\text{Co}_{1,50}\text{O}_4$		$\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$		$\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$	
Gap optiques	1,70	2,22	1,62	2,18	1,55	2,14	1,48	2,13	1,43	2,08

Tableau 1: Valeurs des gap optiques en fonction de la composition.

Quand la teneur en manganèse diminue dans les oxydes  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ), les valeurs des deux *gap* diminuent. Dans le chapitre IV, nous avons vu que l'introduction de cobalt dans la structure diminue la taille moyenne des particules, variant de  $38 \pm 14$  nm pour la composition  $\text{Mn}_{2,49}\text{Co}_{0,51}\text{O}_4$  à  $23 \pm 5$  nm pour la composition  $\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$ . Un effet de confinement quantique ne semble pas expliquer ce décalage de gap car dans la littérature [11], la diminution progressive de la taille des particules entraîne le décalage vers des fronts d'absorption de longueurs d'ondes plus basse. Par contre, la présence de  $\text{Co}^{3+}$  dans la structure spinelle génèrerait une bande intermédiaire entre la bande de valence et celle de conduction, contribuant ainsi à la réduction de cette dernière [10].

### I.3 Absorbance UV-VIS-IR et $E_g$ de $\text{Cu}_2\text{O}$

Le spectre d'absorbance obtenu à partir des mesures de transmittance et de réflectance (Figure 6) présente un seul front d'absorption intense qui s'étend de l'UV aux faibles longueurs d'ondes du visible (avec un maximum aux alentours de 350 nm). L'allure du spectre est similaire à celui présenté dans la littérature [12].

Figure 6 : Spectres de transmittance, de réflectance et d'absorbance des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Dans l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ , le haut de la bande de valence n'est pas constitué d'orbitales d'oxygène  $2p^6$  que l'on rencontre généralement dans les oxydes de métaux de transition [13, 14, 15]. Le haut de la bande de valence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est complètement occupé par des orbitales  $3d$  du cuivre formé à partir de l'hybridation d'orbitales  $\text{Cu}^+$  ( $3d^{10}$ ) et d'orbitales  $\text{O}_2^-$  ( $2p^6$ ) ; ce qui rend la mobilité des trous plus grande que dans le cas où la bande de valence est composée d'orbitales  $2p$  de l'oxygène où la conduction est assurée par *hopping*. La bande de conduction correspond aux orbitales  $4s^0$  du  $\text{Cu}^+$ . Le transfert de charge se fait donc entre la bande d'hybridation ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{Cu}^+$ ) et les orbitales  $4s^0$  du  $\text{Cu}^+$ .

Le *gap* optique obtenu à partir de la relation de Tauc présente la meilleure interpolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^x$  en fonction de  $h\nu$ , pour  $x=2$ . La valeur du *gap* direct obtenue pour notre oxyde de  $\text{Cu}_2\text{O}$  est de 2,4 eV.

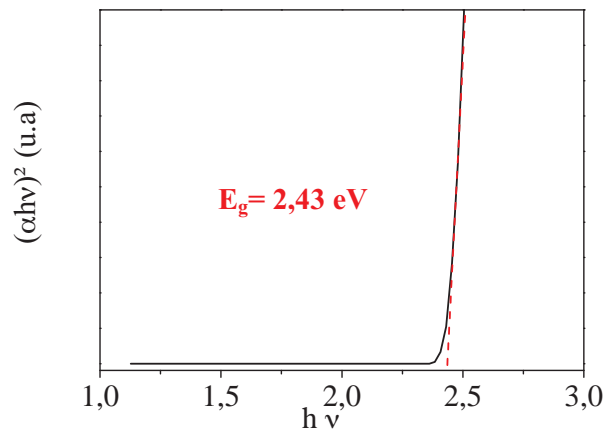


Figure 7 : Détermination du *gap* de  $\text{Cu}_2\text{O}$  à partir de l'intersection de l'extrapolation linéaire de la courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  avec l'axe des abscisses ( $h\nu$ )

Le *gap* optique que nous avons obtenu, est supérieur à celui observé dans la littérature pour  $\text{Cu}_2\text{O}$  à l'état de massif (valeur proche de 2 eV [16]). L'augmentation du *gap* peut-être expliqué à nouveau par un effet de confinement quantique. Quand la taille des particules diminue, le *gap* augmente. He et al ont notamment observé cet effet avec un décalage de l'absorption théorique vers le bleu pour des particules octaédriques inférieures à 100 nm [17].

## II. Vers l'élaboration d'une cellule photovoltaïque « tout oxyde » à jonction p-n en couches minces.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont été largement étudiés comme absorbants de lumière pour la formation de cellules photovoltaïques « tout oxyde » en couches minces à jonction p-n [18, 19, 20]. Leurs propriétés d'absorption de lumière et leur caractère

semi-conducteur de type p permettent la création d'un effet photoélectrique lorsqu'ils sont associés à un oxyde transparent semi conducteur (TCO) de type n. Un rendement théorique de conversion proche de 20% est attendu compte-tenu du *gap* du matériau. En 2012, Ruhle [20] a montré que  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , semi-conducteur de type p, pouvait lui aussi être associé à un TCO de type n, l'oxyde  $\text{TiO}_2$ , pour former une cellule photovoltaïque à jonction p-n avec un rendement de cellule proche de 1%.

En vue d'élaborer une cellule photovoltaïque à jonction p-n en couches minces « tout oxyde », une étude préliminaire a été réalisée sur l'élaboration d'un dispositif complet à partir d'un oxyde mixte issu du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  utilisé comme absorbant de lumière semi-conducteur de type p. Parmi les oxydes du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), une étude antérieure menée au laboratoire [21] a montré que les céramiques massiques, dont la teneur en cobalt est proche de 2, présentaient la conductivité électronique la plus élevée.

Comme nous l'avons confirmé au chapitre IV par la mesure de deux échantillons pris dans chaque domaine structural, la distribution cationique présentée dans le composé  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  que nous avons synthétisé dans le cadre de ce travail, semble à nouveau être la plus appropriée pour obtenir une conductivité optimale pour l'application photovoltaïque, une fois la couche densifiée.

Le dispositif complet utilisé se compose ainsi de trois parties (Figure 8) :

- un substrat métallique conducteur servant d'électrode.
- une couche semi-conductrice (noté SC) absorbante de lumière, déposée sur le substrat métallique par *dip-coating* à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$ .
- une couche semi-conductrice transparente à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain ( $\text{InO}_2:\text{Sn}$  appelé aussi ITO) déposée par pulvérisation cathodique (méthode de déposition physique en phase vapeur : PVD) par la société Solems. Une couche de 80 nm amorphe est obtenue après pulvérisation cathodique. Un traitement thermique de 270°C sous air est effectué ultérieurement pour cristalliser l'ITO.

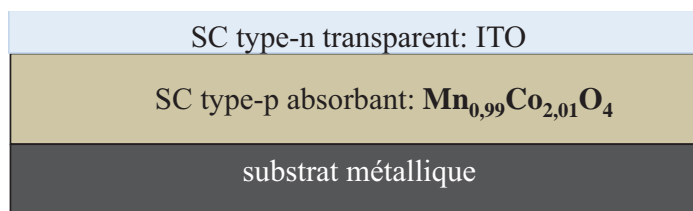


Figure 8 : Schéma de la cellule photovoltaïque à jonction p-n en couche mince

## II.1 Substrat d'acier K41X

La première étape consiste à la mise en forme d'un film mince cru (à l'ambiante) de la couche absorbante. La couche est déposée par trempage-retrait d'un substrat métallique dans la dispersion colloïdale de nanoparticules d'oxydes selon le processus décrit au préalable dans le manuscrit. L'utilisation d'un mélange azéotrope éthanol/eau comme solvant de la dispersion colloïdale permet d'envisager des dépôts sur plusieurs types de substrats dont les métaux et alliages métalliques (chapitre V).

Nous avons choisi de fixer l'épaisseur du revêtement de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  à environ  $1\ \mu\text{m}$  afin de faciliter l'étape de densification par un traitement thermique ultérieur. Cette épaisseur se situe dans la gamme généralement utilisée pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans une cellule photovoltaïque tout oxyde à jonction p-n [22, 23]. Trois trempages-retraits successifs sont alors nécessaires (voir chapitre V).

En vue d'optimiser la densification de la couche d'oxyde sur substrat métallique par un frittage sous air, le choix du substrat est primordial. Il doit cumuler plusieurs propriétés intrinsèques : une bonne résistance à l'oxydation, un coefficient d'expansion thermique le plus proche possible de celui de notre matériau et une conductivité suffisante après traitement thermique. Parmi les substrats métalliques possibles, les aciers ferritiques riches en chrome (aciers inoxydables) présentent un bon compromis entre la protection contre l'oxydation à haute température et la conductivité électrique. Ils sont souvent utilisés comme interconnecteurs métalliques dans les piles à combustibles SOFC [24] de par leur résistance à la corrosion [25, 26], leur faible coefficient d'expansion thermique, leur conductivité et leur coût accessible.

L'acier ferritique que nous avons utilisé comme électrode, est l'alliage dense K41X de la société Arcelor Mittal. Son coefficient de dilatation thermique (de l'ordre de  $12 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$  entre  $100^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ ) est proche de celui des cobaltites de manganèse ( $13,5 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$  entre  $100^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  pour  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  [27]).

Durant le traitement thermique, des oxydes de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et/ou du chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apparaissent généralement de manière significative en surface de l'acier à partir de  $600^\circ\text{C}$  sous air pour l'acier K41X brut [28]. Ces espèces  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  sont mises en évidence par l'apparition d'un pic à  $34^\circ$  en 2-thêta apparaissant sur le diffractogramme de Rayons X dès  $600^\circ\text{C}$  (Figure 9). L'intensité du pic lié à cette phase augmentant avec la température [28].

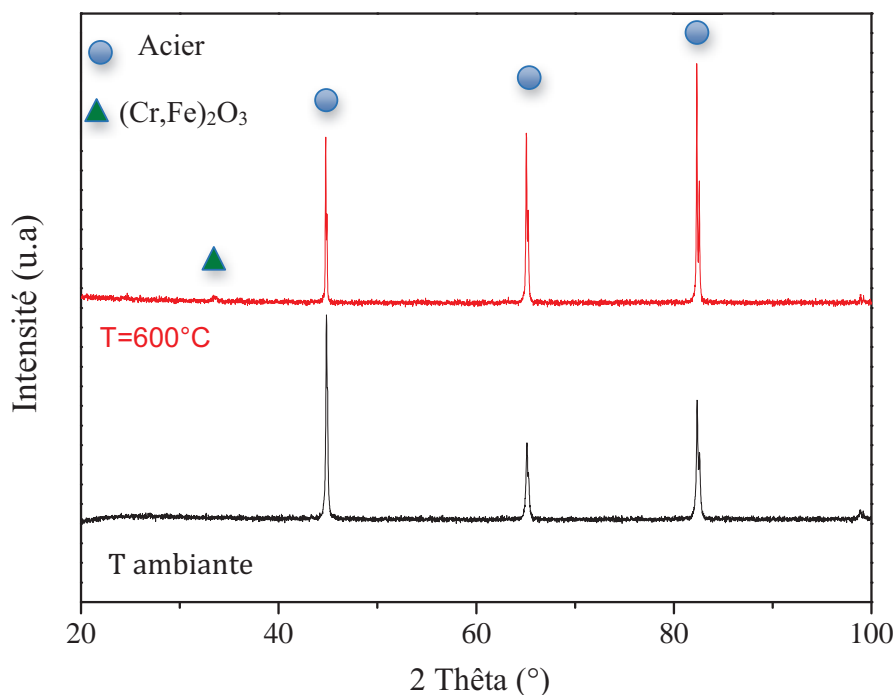


Figure 9 : Diffractogrammes de Rayons X de l'acier brut à l'ambiante et après traitement thermique sous air à  $600^\circ\text{C}$ .

#### -Rugosité du substrat

Les substrats à l'état brut présentent une rugosité moyenne arithmétique  $R_a$  de l'ordre de  $0,4 \mu\text{m}$  avec des valeurs moyennes de rugosité maximales  $R_t$  de  $3,0 \mu\text{m}$  observées par interférométrie optique en lumière blanche (la Figure 10 montre une représentation 3D de la surface).



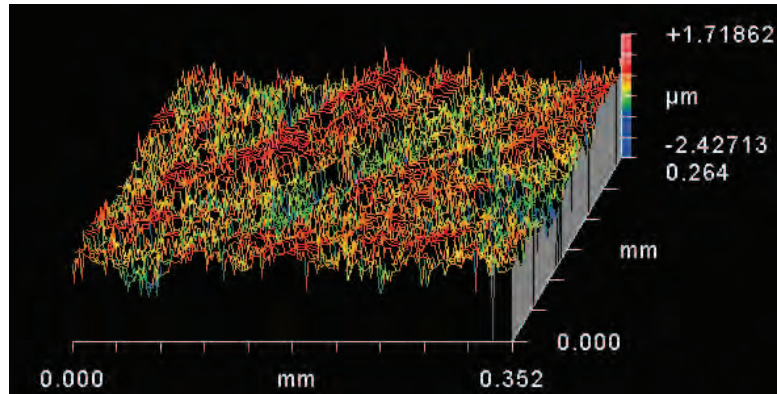


Figure 10: cartographie 3D de l'acier K41X brut

Il est connu que le procédé de mise en forme utilisé, ici le *dip-coating* à partir d'une dispersion colloïdale, a un effet nivelant sur la surface de substrat rugueux [29, 30]. Notre objectif est d'élaborer un revêtement totalement couvrant sur le substrat d'acier d'une épaisseur de l'ordre du micron. La présence de rugosités supérieures à 1  $\mu\text{m}$  donc pourrait générer des zones de contact entre l'acier et le dépôt d'ITO, ultérieurement déposé par pulvérisation cathodique sur la couche mince d'oxyde. Pour éviter cela, un protocole de polissage du substrat brut a été réalisé avant la mise en forme des couches minces.

Ainsi, des substrats lisses de surfaces carrées égales à 2  $\text{cm}^2$  pour une épaisseur de 1 mm ont été préparés par polissage avec des papiers de SiC d'indices granulométriques croissants (240 à 2400) puis à la feutrine jusqu'à la pâte diamantée de 1  $\mu\text{m}$ . La surface polie miroir du substrat ainsi obtenue est ensuite rincée à l'éthanol suivi d'un séchage sous flux d'azote. Des valeurs moyennes de  $R_a$  et  $R_t$  respectivement égales à 0,01 et 0,30  $\mu\text{m}$  sont mesurées après polissage. Une représentation 3D de la surface du substrat mesurée après polissage est donnée sur la Figure 11.

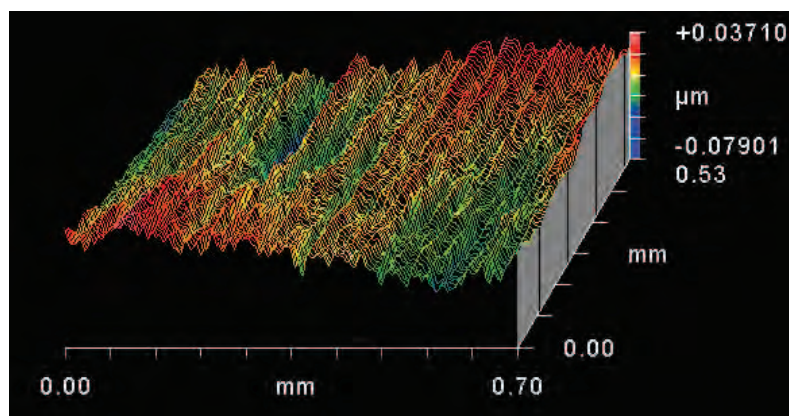


Figure 11: cartographie 3D de l'acier K41X après polissage

## II.2 Couche absorbante d'oxyde $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$

### II.2.1 Dépôt cru

Des images MEB des couches d'oxydes d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur obtenues après trois dépôts successifs par *dip-coating* montrent un recouvrement total et homogène du substrat d'acier K41X pré-poli (Figure 12).

Le revêtement céramique n'a pas été fissuré lors du séchage du film, et présente un  $R_a$  moyen de 0,02  $\mu\text{m}$  et un  $R_t$  moyen de 0,90  $\mu\text{m}$  (la Figure 13 montre une représentation 3D de la surface du revêtement). L'analyse par profilométrie indique une épaisseur de couche de l'ordre de 280 nm.

Notons qu'une série de cartographies sur une monocouche d'oxyde déposée sur le substrat montrait déjà un recouvrement total du substrat.

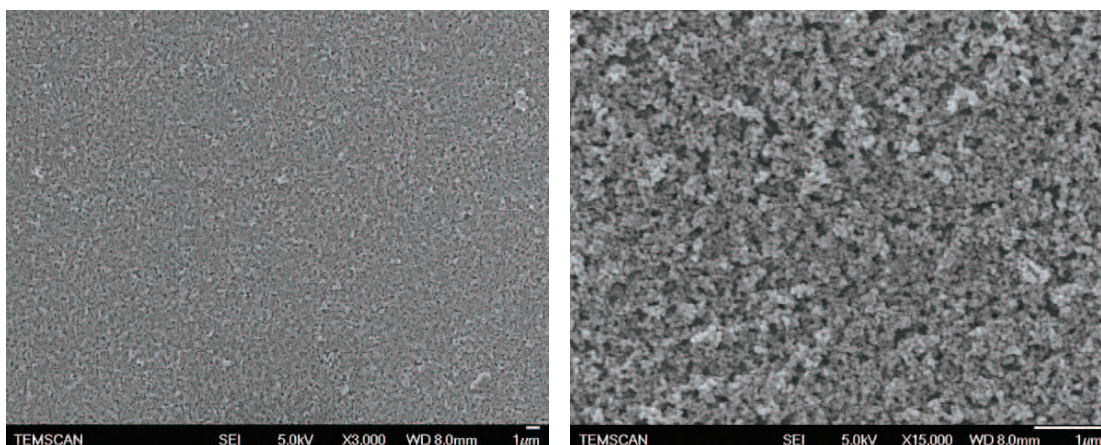


Figure 12: Clichés de MEB à différents grossissements (\*3000, \*15000) de trois dépôts successifs de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  sur substrat K41X poli.

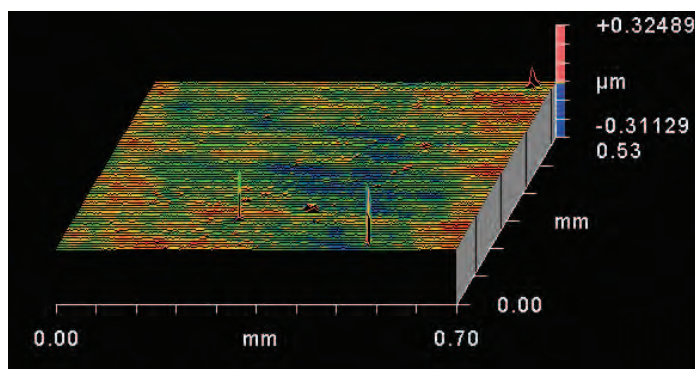


Figure 13: Cartographie de trois dépôts successifs de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  sur substrat K41X poli

## II.2.2 Frittage du revêtement : influence de la température sur l'oxydation du substrat et sur l'état de surface du revêtement

Lors du frittage, des contraintes thermomécaniques s'opposant à la contraction du revêtement céramique sont générées par le substrat. Une différence trop importante de coefficients de dilatation thermique (ou coefficients d'expansion thermique) entre le substrat et le revêtement peut conduire à la dégradation du revêtement (fissuration, délaminage et décohésion) [31, 32]. P. Cai et al [31, 32] ont montré qu'une diminution de la vitesse de chauffe et/ou de refroidissement lors du traitement thermique permet l'accommodation progressive des contraintes durant le traitement thermique et par conséquent limite l'apparition de fissures dans le revêtement.

### II.2.2.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X en incidence rasante

Dans notre perspective de densification de la couche d'oxyde, nous avons d'abord étudié l'influence de la température de frittage sur l'oxydation du substrat recouvert, par diffraction des Rayons X en incidence rasante. Nous nous sommes ainsi placés dans une zone de température proche de la température d'oxydation du substrat non recouvert et la plus élevée possible pour permettre de densifier au mieux le revêtement céramique. Les paramètres de chauffe et de refroidissement ont été fixés à 80°C/h avec un palier de 5 heures à la température maximale. Une étude microstructurale a ensuite été effectuée sur les échantillons pour évaluer l'état d'homogénéité des dépôts et la présence éventuelle de fissures.

L'analyse par diffraction des Rayons X en incidence rasante (Figure 14) montre qu'à température de 800°C, un pic supplémentaire correspondant à la phase  $(Cr,Fe)_2O_3$  est observé. Rappelons que cette même phase apparaît dès 600°C dans le cas de l'acier brut sans revêtement céramique. La phase spinelle agirait donc comme une couche protectrice vis à vis de l'oxydation de l'acier.

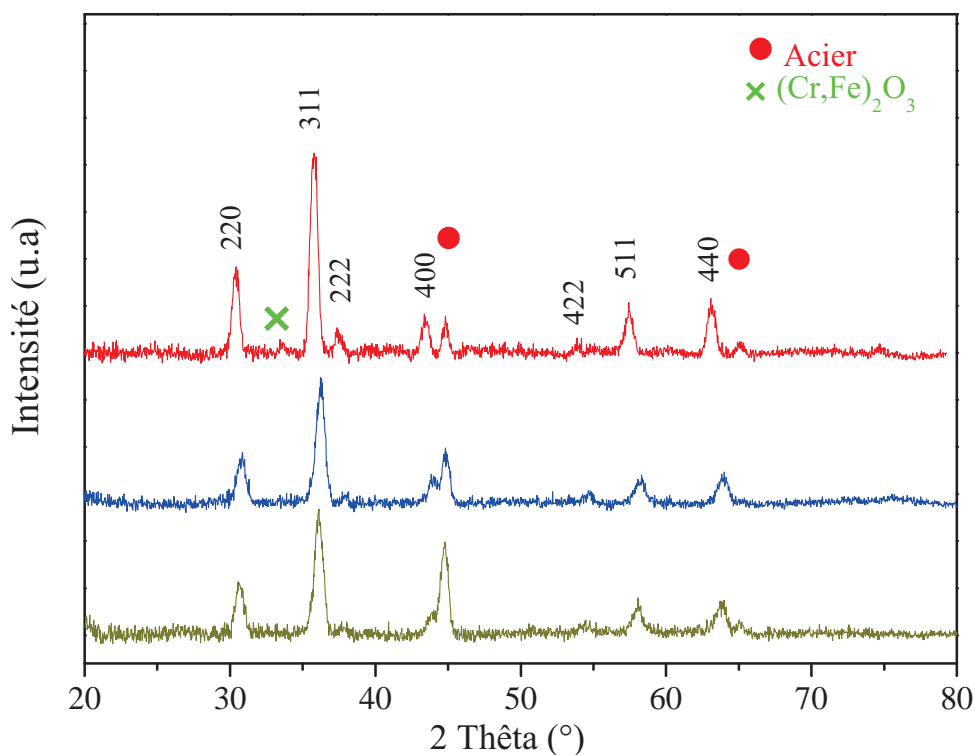


Figure 14: Diffractogrammes de Rayons X en incidence rasante de  $\text{Mn}_{0.99}\text{Co}_{2.01}\text{O}_4$  sur acier pour différentes températures de frittage.

L'apparition d'une phase isolante à l'interface substrat-revêtement céramique provoquerait alors une barrière au transport de charges électriques dans le système. Une température de 700°C a donc été choisie comme température de frittage pour s'affranchir de la présence de cet oxyde intermédiaire.

#### II.2.2.2 Caractérisation microstructurale du revêtement céramique après traitements thermiques

L'observation microstructurale des revêtements frittés respectivement à 600°C, 700°C et 800°C (Figures 15, 16, 17) montre la présence d'une faible porosité rémanente après traitement thermique et l'existence de fissurations clairement visibles à 800°C. Il semble donc important de rechercher une alternative complémentaire au traitement thermique pour permettre une densification améliorée de la couche d'oxyde.



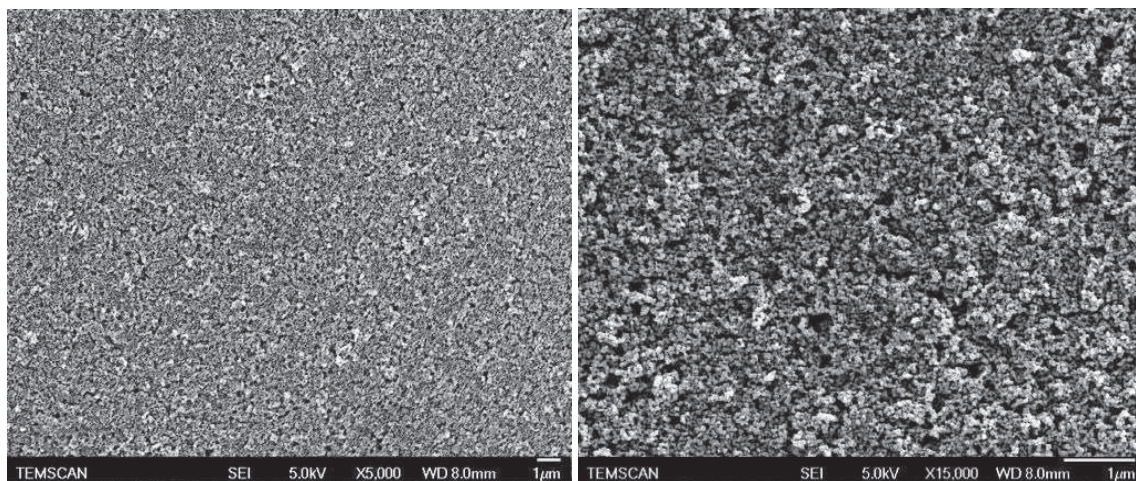


Figure 15 : Clichés de MEB (\*3000, \*15000), de trois dépôt successifs de  $Mn_{0.99}Co_{2.01}O_4$  après frittage à 600°C sur substrat K41X pré-poli.

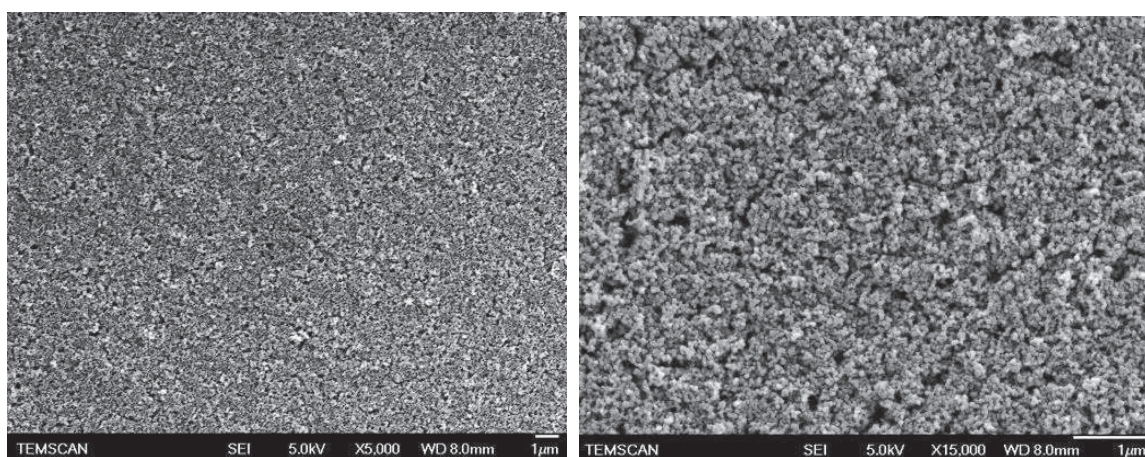


Figure 16: Clichés de MEB (\*3000, \*15000), de trois dépôt successifs de  $Mn_{0.99}Co_{2.01}O_4$  après frittage à 700°C sur substrat K41X pré-poli.

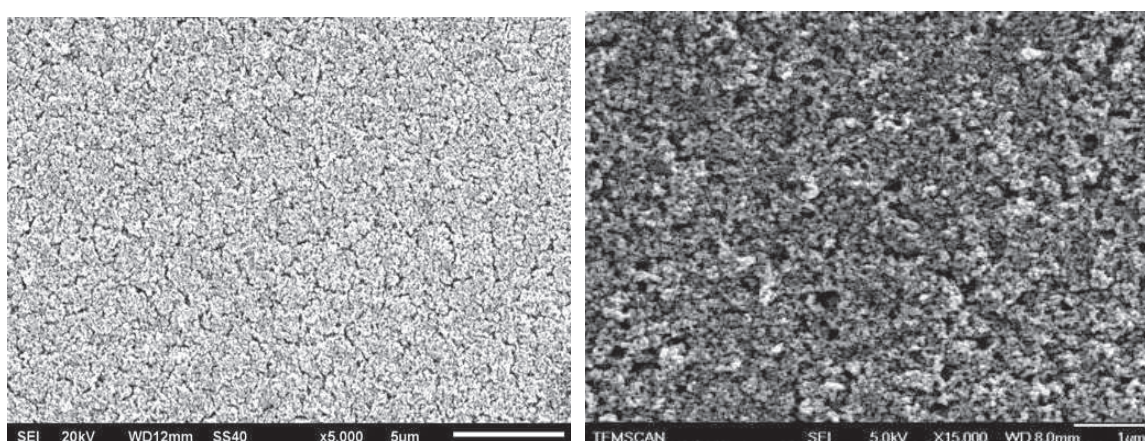


Figure 17: Clichés de MEB (\*3000, \*15000), de trois dépôt successifs de  $Mn_{0.99}Co_{2.01}O_4$  après frittage à 800°C sur substrat K41X pré-poli.



### II.3. Influence de la rampe en température sur l'homogénéité du revêtement pour une température de frittage de 700°C.

La porosité résiduelle et la présence de fissures dans la couche absorbante de lumière de l'oxyde semi-conducteur déposé sur le substrat est bien évidemment néfaste au transfert de charges dans le système. De plus, comme nous l'avons expliqué précédemment, l'ITO qui va être déposé sur le revêtement peut engendrer des zones de court-circuit en traversant la couche d'oxyde par ces porosités ou ces fissures par contact avec l'acier. Deux rampes en température (montée et descente) ont été utilisées pour accommoder au mieux les contraintes thermomécaniques et réduire la fissuration du dépôt : 70°C/h (Figure 18) et 40°C/h (Figure 19).

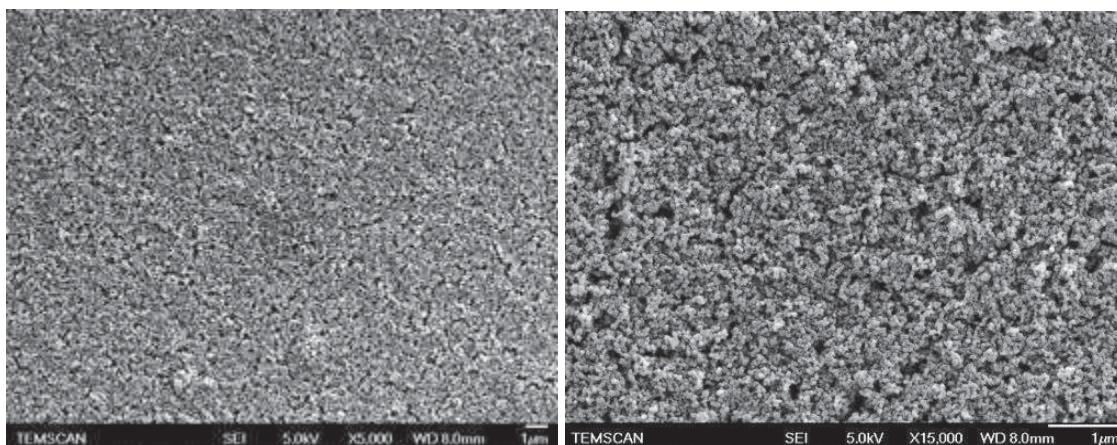


Figure 18 : Clichés de MEB (\*5000, \*15000) de trois dépôts successifs de  $Mn_{0,99}Co_{2,01}O_4$  après frittage à 700°C pendant 5h pour une rampe en température (montée et descente) de 70°C/h sur substrat K41X poli.

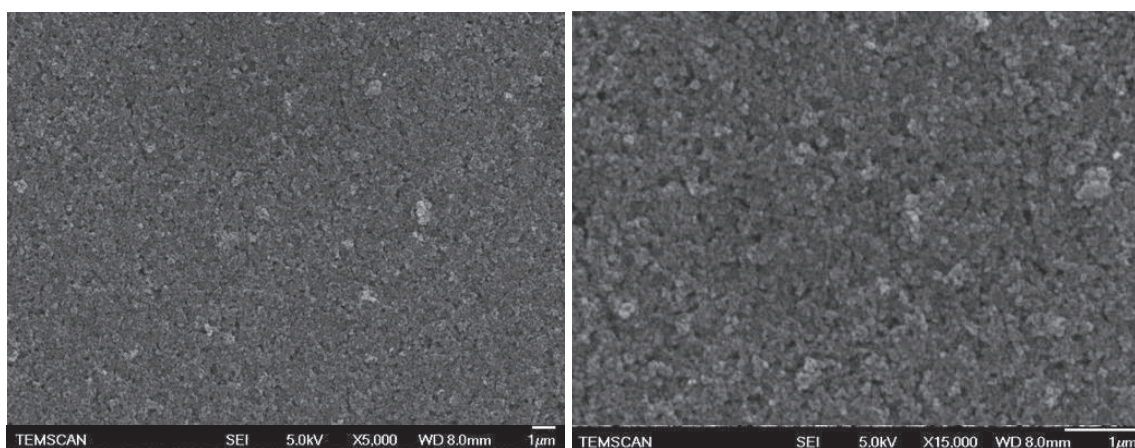


Figure 19 : Clichés de MEB (\*5000, \*15000) de trois dépôts successifs de  $Mn_{0,99}Co_{2,01}O_4$  après frittage à 700°C pendant 5h pour une rampe en température (montée et descente) de 40°C/h sur substrat K41X poli.

Les observations microstructurales montrent que pour une vitesse de rampe (montée et descente) en température de 70°C/h, des fissures sont présentes sur le revêtement céramique (Figure 18), tandis que pour une vitesse de rampe en température de 40°C/h, les fissures ne sont pas visibles (Figure 19) pour la même gamme de grossissements d'observations au MEB et la porosité est plus faible.

Les diffractogrammes de Rayons X du revêtement ayant subi la plus lente rampe en température montrent l'absence de la phase  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$  (Figure 20).

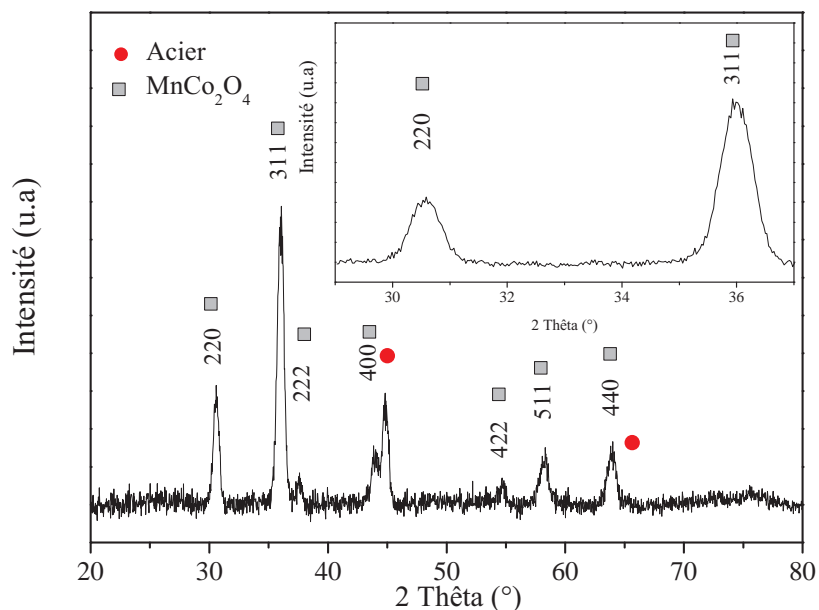


Figure 20: Diffractogrammes des Rayons X (DRX) en incidence rasante du système substrat-revêtement fritté à 700°C pendant 5h avec une rampe en température (montée et descente) égale à 40°C/h. L'encadré correspond à une analyse DRX en 2 thêta variant sur 8° pour un même temps d'acquisition.

La Figure 21 montre une coupe transversale du revêtement d'oxyde de  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  déposé sur acier après traitement thermique à 700°C pendant 5 heures pour une rampe en température (montée et descente) de 40°C/h. Le revêtement a été enrobé dans une résine après le traitement thermique de manière à permettre son observation en coupe transversale par MEB. Le revêtement est relativement homogène, sans fissure apparente et son épaisseur est de l'ordre de 1 µm après trois dépôts successifs.

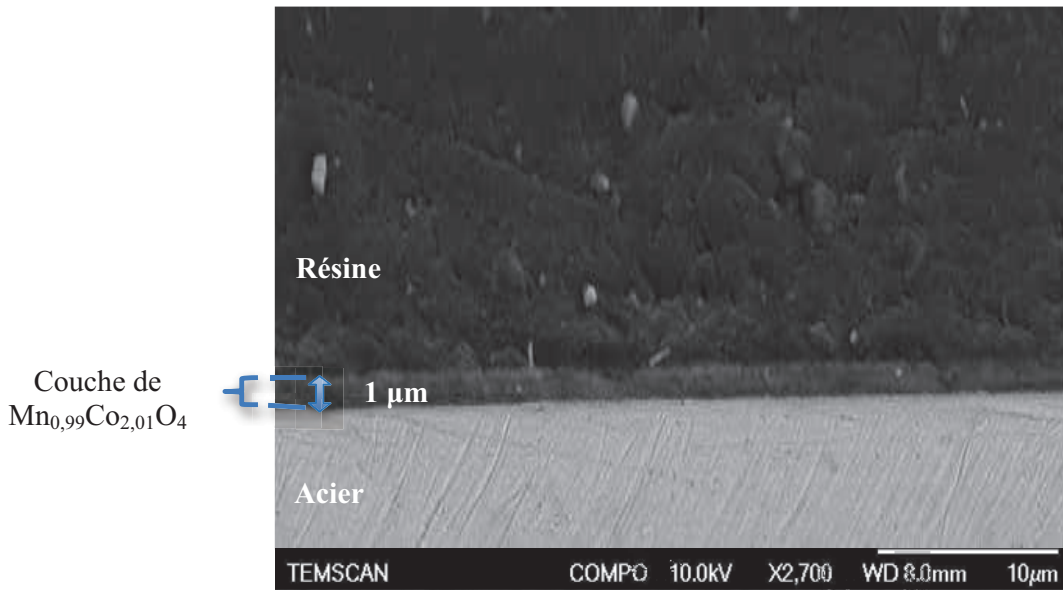


Figure 21: Clichés de MEB montrant une coupe transversale du revêtement d'oxyde de  $Mn_{0.99}Co_{2.01}O_4$  déposé sur acier après frittage.

#### II.4 Dépôt d'ITO sur le revêtement céramique

Dans le but de réaliser une cellule photovoltaïque à jonction p-n tout oxyde en couches minces, un dépôt d'ITO a été réalisé par *sputtering* sur le revêtement céramique pré-traité thermiquement dans les conditions optimisées précédemment décrites.

L'observation des clichés de MEB (Figure 22) du dépôt de 80 nm d'ITO montre que l'ITO recouvre irrégulièrement le revêtement céramique.

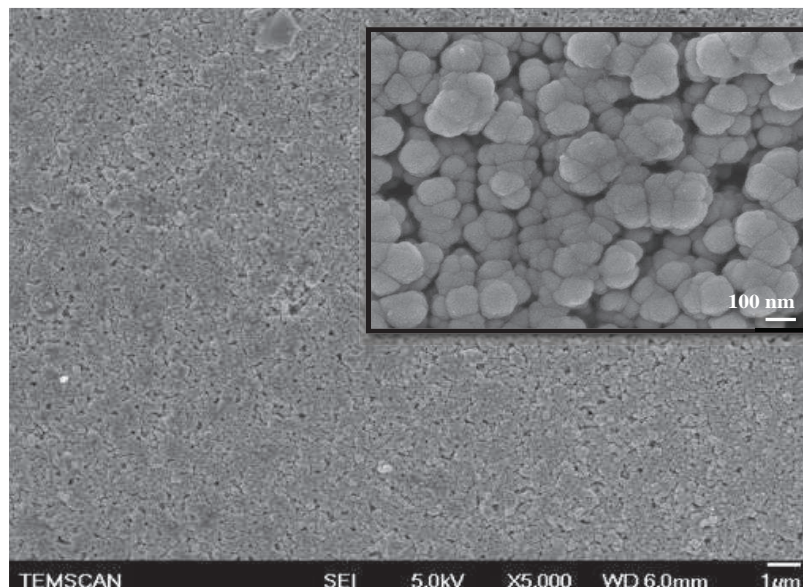


Figure 22: Clichés de MEB du revêtement céramique fritté dans les conditions optimisées pour une épaisseur d'ITO de 80 nm.



L'ITO est réparti sous forme d'îlots sphériques à la surface du revêtement céramique fritté avec des tailles d'environ 100 nm (Figure 22). Cette épaisseur pourrait correspondre à la taille des particules ( $\approx 20$  nm) laquelle s'ajouterait à l'épaisseur du revêtement d'ITO (80 nm). Cette formation d'îlots serait une diffusion hétérogène des particules lors de leur condensation sur le revêtement fritté, au cours du dépôt par sputtering.

*Des tests courant-tensions appelés  $I(V)$  sous éclairage normalisé (AM 1.5) ont tout de même été réalisés sur un banc de caractérisation de cellules photovoltaïques afin d'évaluer le comportement de notre dispositif complet (acier-revêtement céramique-ITO). Ces tests préliminaires mettent en évidence un comportement résistif du dispositif; ce qui implique qu'aucun effet photoélectrique est généré lors de son éclairage. L'explication la plus évidente vient du manque de densification de la couche pour permettre le transfert de charges dans cette dernière. En effet, des tests de mesures de conductivité réalisées par ailleurs par électrochimie n'ont pas pu permettre de mesurer une conductivité sur le revêtement fritté, dans les conditions améliorées précédemment citées mais loin d'être optimales.*

### III. Etude des propriétés catalytiques des nanopoudres de $\text{CoOOH}$ et de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Parallèlement à notre travail de recherche consacré à la préparation de films minces d'oxydes absorbants de lumière, nous avons mené une étude sur les propriétés catalytiques de  $\text{CoOOH}$  et de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) et du propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ).

L'intérêt des oxydes de type spinelle, pour la catalyse qui fait intervenir des mécanismes oxydo-réductions, résulte du fait qu'ils contiennent des valences mixtes. En effet, certains oxydes spinelles, comme  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , possèdent des cations de degrés d'oxydation différents sur le même site cristallographique; ce qui facilite les transferts électroniques ayant lieu lors de la réaction catalytique.

L'oxyde de type spinelle, meilleur catalyseur d'oxydation du CO [33, 34] et d'oxydation des hydrocarbures [35, 36, 37], est  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La forte activité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  provient de la présence de couples  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  en sites octaédriques [38].

Les conditions de préparation et les différentes caractérisations de ces composés ainsi que le mode opératoire utilisé pour les tests catalytiques ont été décrits au préalable dans ce manuscrit (chapitre II).

### III.1 Oxydation du monoxyde de carbone (CO)

Sans traitement thermique préliminaire de l'oxyhydroxyde CoOOH, la conversion du CO ne démarre pas avant 100 °C (Figure 23 : échantillon SD-noTT). L'eau absorbée à la surface du matériau est connue pour inhiber l'activité catalytique lors de l'oxydation du CO [39]. En effet, cette eau s'adsorbe sur les sites catalytiques de CoOOH interdisant ainsi l'adsorption du CO. Lors d'un second test, réalisé sur cet oxyhydroxyde prétraité à 180°C, la période d'inhibition a disparu et une conversion de 100% est atteinte à 100 °C (Figure 23 : échantillon SD-180).

Les caractérisations structurales effectuées par diffraction des rayons X (DRX) à l'issue des tests catalytiques montrent que la phase CoOOH est toujours présente. Ces résultats sont en accord avec les caractérisations effectuées par DRX en températures au chapitre IV, montrant la transformation de CoOOH en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à partir de 225°C. Un test catalytique a également été effectué à partir de CoOOH pré-traité thermiquement à 140°C. Les résultats indiquent que cette température est insuffisante pour avoir une pleine activité du matériau (Figure 23 : échantillon SD-140).

L'échantillon, ayant subi un traitement thermique à 250°C, présente la meilleure activité catalytique (Figure 23 : échantillon SD-250). L'analyse DRX effectuée après le test catalytique révèle que le catalyseur a été transformé en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Cette forte activité peut être expliquée par le fait que Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> présente une activité catalytique plus élevée que celle de CoOOH pour l'oxydation du CO [40].

Cependant, nous avons vu dans le chapitre IV- Tableau 3 que cette transformation de phase s'accompagne d'une augmentation de surface spécifique d'environ 40%, sans changement de volume des pores. L'augmentation d'activité catalytique pourrait donc aussi être due à une surface spécifique supérieure.

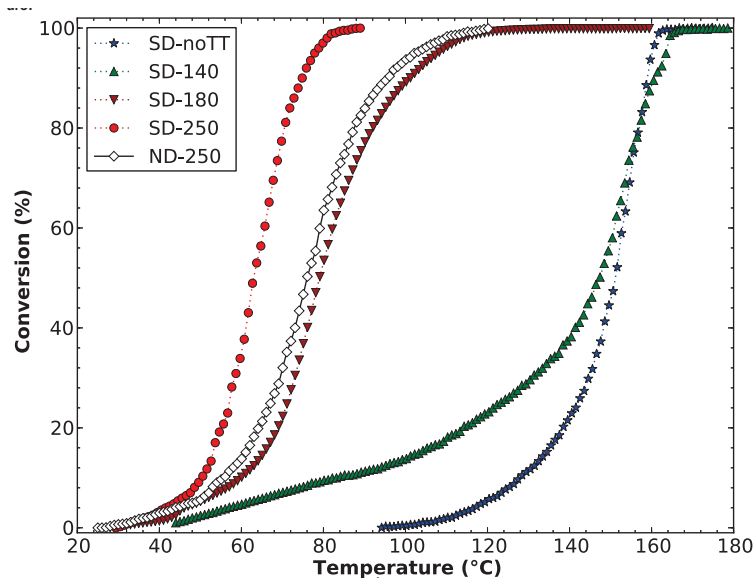


Figure 23 : Variation de la conversion du CO avec la température de réaction. Les échantillons notés SD sont issus de précurseurs sulfates et ceux notés ND sont issus de précurseurs nitrates.

Pour les faibles conversions (en dessous de 3%), il n'y a pas d'influence du précurseur (nitrate ou sulfate) sur l'activité catalytique de CoOOH pré-traité à 250°C. Toutefois, lorsque la conversion a dépassé 3%, l'activité catalytique devient inférieure lorsque le nitrate est utilisé comme précurseur. L'exemple est montré en Figure 23 (échantillon ND-250 et SD-250). L'analyse par DRX des deux échantillons issus des deux précurseurs (nitrates et sulfates) ne montre aucune différence significative de structure. A cette température, la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  qui est formée dans les deux cas. Bien que la surface spécifique du composé synthétisé à partir de précurseurs nitrates soit légèrement supérieure à celle du catalyseur synthétisé à partir de sulfates, le volume poreux est 25 % plus grand pour le composé obtenu à partir de sulfates (voir chapitre IV- Tableau 3). L'oxydation du CO étant une réaction très rapide, l'accessibilité du CO à la surface du matériau est meilleure pour le composé synthétisé à partir de sulfates; ceci pourrait expliquer sa meilleure activité.

De nombreux auteurs ont mis en évidence la désactivation progressive du catalyseur pour l'oxydation du CO au voisinage de la température ambiante [41]. Bien que la formation d'espèces carbonatées de surface soit observée, il a été montré qu'elle n'était pas la cause de la désactivation. Jansson et al. [38] suggèrent que la désactivation est due à la reconstruction de la surface avec la transformation des sites  $\text{Co}^{3+}$  octaédriques en sites  $\text{Co}^{3+}$  tétraédriques inactifs.

Nous avons testé la stabilité de conversion du CO sur l'échantillon synthétisé à partir de sulfates et pré-traité à 250°C (Figure 23 : échantillon SD-250). Après trois heures de fonctionnement à 70°C la conversion a très peu changé, passant de 77% à 76%.

### III.2 Oxydation du propane ( $C_3H_8$ )

La Figure 24 représente la conversion (%) du propane en fonction de la température, enregistrée sur des échantillons synthétisés à partir de sulfates. La conversion se produit à une température supérieure à celle de l'oxydation du CO.

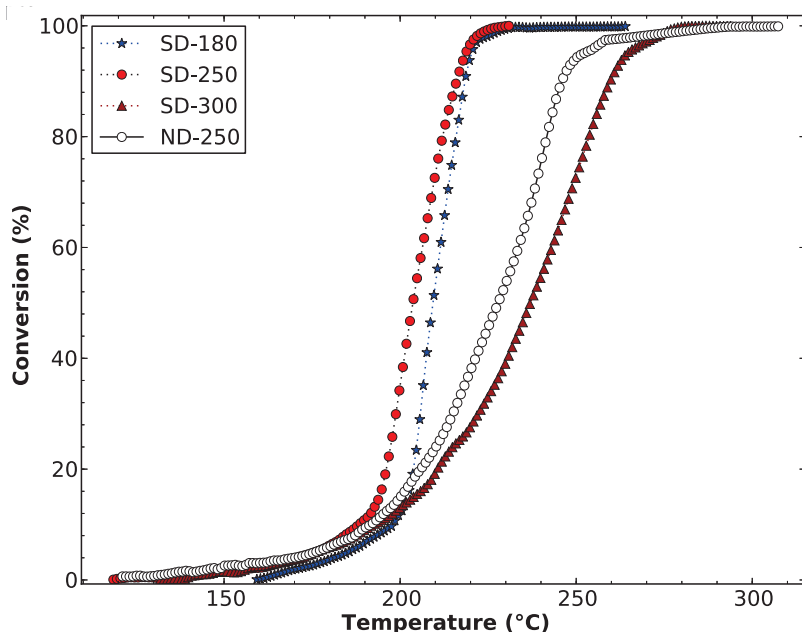


Figure 24 : Variation de la conversion du propane ( $C_3H_8$ ) avec la température de réaction. Les échantillons notés SD sont issus de précurseurs sulfates et ceux notés ND sont issus de précurseurs nitrates.

Contrairement à ce qui a été observé dans l'oxydation du CO, l'activité catalytique n'a pas été modifiée de façon significative lorsque le composé n'a pas été prétraité à 20% d' $O_2$  avant le test d'oxydation du propane. Ceci n'est pas surprenant puisque la réaction ne démarre qu'au dessus de 150°C. Par ailleurs, la température de traitement thermique ne doit pas dépasser 250 °C. En effet, à titre d'exemple, après un traitement thermique à 300 °C, la conversion de propane à 200 °C a chuté de 34% à 13%. La variation de la surface spécifique induite par le traitement thermique à 300 °C ( $\approx 25\%$ ) ne semble pas être suffisante pour expliquer une telle chute. Nous pensons que cela pourrait être lié à la formation d'une phase plus stoechiométrique.

Au début du test catalytique, l'échantillon prétraité à 180 °C (Figure 24 : échantillon SD-180) est un oxyhydroxyde CoOOH. Comme pour l'oxydation du CO, son activité est plus faible que pour Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Cependant au cours de l'essai, il a été converti en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de sorte que, à la fin de l'expérience, son activité est devenue la même que celle de SD-250 (Figure 24). En ce qui concerne l'oxydation du CO, pour des conversions élevées, au-dessus de 6%, les activités des échantillons issus de précurseurs nitrates (ND) sont toujours inférieures aux activités des échantillons issus de précurseurs sulfates (SD). Un exemple est donné pour le catalyseur ND pré-traité à 250 ° C dans la Figure 24 (Figure 24 : échantillon: ND-250). L'Analyse ICP effectuée sur des échantillons préparés à partir de précurseurs sulfates a montré la présence de soufre ( $0,25 \pm 0,05\%$ ). Ainsi, il est possible que les sulfates résiduels de surface puissent augmenter l'acidité de la surface et, de ce fait, favoriser l'oxydation du propane. Cela peut expliquer la meilleure activité catalytique des composés préparés à partir d'un précurseur de sulfate pour l'oxydation du propane. Cependant, une autre explication serait, comme évoqué pour l'oxydation du CO, une meilleure accessibilité aux sites puisque le volume poreux des catalyseurs préparés à partir des sulfates est plus grand.

Pour comparer l'activité catalytique de nos matériaux avec les données rapportées dans la littérature, nous avons calculé l'activité spécifique définie par le nombre de mole de réactifs (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), converti par seconde et par gramme de catalyseur.

Comme il a été démontré que la conversion de CO dépend fortement de la quantité d'eau dans les réactifs [42, 39], nous avons limité notre comparaison à l'oxydation du propane. Les activités présentées dans le Tableau 2 montrent que les catalyseurs les plus actifs sont ceux préparés par notre méthode, en dépit du fait que les catalyseurs de la littérature ont une plus grande surface spécifique (100 m<sup>2</sup> / g pour [43] et 122 m<sup>2</sup> / g pour [36]).

Référence	Masse de catalyseur (g)	Débit d'entrée (cm <sup>3</sup> /min)	Concentration d'entrée (%)	Conversion à 200°C (%)	Activité à 200°C (μmol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
[36]	0,25	50	0,80	0,41	0,45
[44]	0,25	50	0,80	0,52	0,57
SD-250	0,05	98	0,37	0,34	1,69
SD-300	0,05	98	0,37	0,13	0,64
ND-250	0,05	98	0,37	0,14	0,71

Tableau 2 : Comparaison des activités catalytiques pour l'oxydation du propane à 200°C

Il est intéressant de remarquer que, dans l'étude de Garcia et al. [44], le catalyseur le plus actif n'est pas celui développant la plus grande surface spécifique ( $173 \text{ m}^2 / \text{g}$ ), mais celui qui a la plus grande taille de pores et le plus grand volume poreux. Ce résultat est en accord avec notre hypothèse précédente sur le rôle clé de la taille des pores et le volume des pores pour l'activité catalytique.

## Conclusion

Les courbes d'absorbance des couches minces d'oxydes de  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  et de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , déterminées à partir des mesures de transmittance et de réflectance, montrent que ces composés absorbent principalement dans l'Ultra-Violet (UV) et dans une partie du visible (VIS). Les propriétés optoélectroniques, déterminées à partir de ces mesures, mettent en avant le caractère semi-conducteur à *gap* direct de ces composés.

Pour le système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x < 3$ ), les composés mixtes présentent deux fronts d'absorption : un premier front, intense, dans la gamme de l'UV et un second front, moins intense, dans le domaine du visible. Le transfert de charges associé au premier front serait caractéristique de celui généralement observé dans les oxydes de métaux de transitions : transfert de charges inter-atomiques entre les orbitales pleines  $2p^6$  de l'oxygène vers les orbitales vides du cation. Le deuxième front serait lié à un transfert de charges intra-atomique d-d, entre orbitales de cations situés en sites octaédriques et tétraédriques. Les deux *gap* directs associés à ces fronts d'absorption diminuent quand la teneur en cobalt augmente dans les composés. Le premier *gap* situé à basse énergie varie de 1,7 eV à 1,4 eV tandis que le second *gap* à plus haute énergie varie de 2,2 eV à 2,1 eV lorsque la composition  $\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{2,50}\text{O}_4$  à la composition  $\text{Mn}_{2,49}\text{Co}_{0,51}\text{O}_4$ . L'effet d'un confinement quantique lié à la diminution de la taille des particules, quand la teneur en cobalt augmente dans les composés peut expliquer la variation du *gap* observé. Le fait d'avoir deux *gap* optiques de faibles énergies pouvant évoluer en fonction de la composition, présente un intérêt tout particulier pour des applications photo-induites.

Le composé  $\text{Cu}_2\text{O}$  présente un front d'absorption intense à la frontière du domaine de l'UV et du visible. Le *gap* direct optique associé, de valeur 2,43 eV, est légèrement supérieur à celui observé pour  $\text{Cu}_2\text{O}$  à l'état massif ; l'effet d'un confinement quantique peut là-aussi expliquer ce décalage du *gap*.

L'étude réalisée sur l'élaboration des couches minces de  $Mn_{0,99}Co_{2,01}O_4$  densifiées sur substrat d'acier K41X montre la possibilité d'obtenir des films frittés homogènes et compacts après traitement thermique sous air à 700°C sans fissuration du revêtement et apparition de phase oxydée du substrat. Cette étude préliminaire ouvre des perspectives intéressantes pour la réalisation de cellules photovoltaïques à jonction p-n « tout oxyde » à base de ces composés semi-conducteurs absorbants de lumière mis en couches minces.

L'oxyde  $Co_3O_4$  présente une meilleure activité catalytique, pour l'oxydation totale du monoxyde de carbone (CO) et du propane ( $C_3H_8$ ), que le  $CoOOH$ . En outre, les catalyseurs préparés à partir de précurseurs sulfates présentent une meilleure activité catalytique que ceux préparés à partir de nitrates. Puisque la seule différence constatée pour ces composés issus de précurseurs différents est leur caractéristique texturale (surface spécifique et volume poreux) nous pensons que l'activité plus élevée observée pour les composés issus de précurseurs sulfates peut s'expliquer par l'amélioration de l'accessibilité des réactifs à la surface des catalyseurs présentant la plus grande porosité. Nos catalyseurs  $Co_3O_4$  présentent une meilleure activité catalytique, pour l'oxydation totale du propane ( $C_3H_8$ ), que ceux répertoriés dans la littérature.

**Références bibliographiques:**

- [1] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin*, Vol. 3, **1968**, 37–46.
- [2] J.B. Macstre, E.F. Lopez, J.M. Gallardo-Amores, R. R. Casero, V. S. Escribano , E. P. Bernal, Influence of tile synthesis parameters on the structural and textural properties of precipitated manganese oxides, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 3, **2001**, 889–899.
- [3] M. Ristic, S. Music, S. Popovic, D. Dragcevic, M. Marcius, M. Ivanda, Synthesis and long-term phase stability of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1044 **2013**, 255–261.
- [4] A. Vazquez-Olmos, R. Redon, A.L. Fernandez-Osorio, J.M. Saniger, Room-temperature synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanorods, *Applied Physics A*, Vol. 81, **2005**, 1131–1134.
- [5] H.Y. Xu, S.L. Xu, X.D. Li, H. Wang , H. Yan, Chemical bath deposition of hausmannite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  thin film, *Applied Surface Science*, Vol. 252, **2006**, 4091–4096
- [6] D.P. Dubal, D.S. Dhawalea, R.R. Salunkhea, S.M. Pawarb, C.D. Lokhande, A novel chemical synthesis and characterization of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  thin films for supercapacitor application, *Applied Surface Science*, Vol. 256, **2010**, 4411–4416.
- [7] N.M. Hosny, A. Dahshan , Facile synthesis and optical band gap calculation of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 137, **2012**, 637–643.
- [8] K.L. Kolipaka, V. Brueser, A. Quade, J. Schaefer, H. Wulff, F. Faupel, Structural and optical characterization of spinel type cobalt oxide nanoparticles embedded in amorphous silicon oxide matrix prepared by hybrid PVD/PECVD process, *International Plasma Chemistry Society*, Vol. 20, **2011**, 277.
- [9] P.Y. Keng, B.Y. Kim, I. Shim, R. Sahoo, P.E. Veneman, N.R. Armstrong, J. Pyun, Colloidal Polymerization of Polymer- into Cobalt Oxide Nanowires, *Journal ASC Nano*, Vol. 10, **2009**, 3143–3157.
- [10] S. Thota, A. Kumar, J. Kumar Materials, Optical, electrical and magnetic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol–gel derived oxalates, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 164, **2009**, 30–37.
- [11] S.K. Meher et G.R. Rao, Ultralayered  $\text{Co}_3\text{O}_4$  for High-Performance Supercapacitor Applications, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, **2011**, 15646–15654.
- [12] X. Yu, X. Li, G.Zheng, Y. Wei, A. Zhang, B. Yao, Preparation and properties of KCl-doped  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin film by electrodeposition, *Applied Surface Science*, Vol. 270, **2013**, 340–345.
- [13] Liangmin Zhang, Lyndsey McMillon, Jeremiah McNatt, Gas-dependent bandgap and electrical conductivity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 108, **2013**, 230–234.
- [14] Y, Nakano, S. Saeki, Shu; T. Morikawa, Optical bandgap widening of p-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  films by nitrogen doping, *Applied physics letters*, Vol.94, **2009**, 022111 (1-3).



- [15] J.P. Hu, D. J. Payne, R. G. Egddell, On-site interband excitations in resonant inelastic X-ray scattering from  $\text{Cu}_2\text{O}$ , *Physical Review B*, Vol. 77, **2008**, 155115 (1-10).
- [16] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T.L. De Silva, J.K.D.S Jayanetti, Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.44, **1996**, 251-260.
- [17] P. He, X. Shen, H. Gao, Size-controlled preparation of  $\text{Cu}_2\text{O}$  octahedron nanocrystals and studies on their optical absorption, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 284, **2005**, 510-515.
- [18] S.S. Jeong, A. Mittiga, E. Salza, A. Masci, S. Passerini, Electrodeposited  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  heterojunction solar cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, **2008**, 2226–2231.
- [19] J. Katayama, K. Ito, M. Matsuoka, J. Tamaki, Performance of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  Solar Cell Prepared by Two-Step Electrodeposition, *J. Appl. Electrochem*, **2004**, Vol. 34, 687–692.
- [20] S Rühle, A.Y. Anderson, H.N. Barad, B. Kupfer, Y. Bouhadana, E. R. Hodesh, A. Zaban, All-Oxide Photovoltaics *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 3, **2012**, 3755–3764.
- [21] H. Bordeneuve, Etude du système  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 3$ ) sous forme de poudres et de céramiques. Structure, microstructure, propriétés magnétiques et électriques. Applications aux thermistances à coefficient de température négatif, *Université de Toulouse en Science et Génie des Matériaux*, **2010**.
- [22] S. H. Jeong, E. S. Aydil, Heteroepitaxial growth of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin film on  $\text{ZnO}$  by metal organic chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 311, **2009**, 4188–4192.
- [23] J.W. Chen, D.C. Perng, J.F. Fang, Nano-structured  $\text{Cu}_2\text{O}$  solar cells fabricated on sparse  $\text{ZnO}$  nanorods, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, **2011**, 2471–2477.
- [24] W.J Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, Metallic materials in solid oxide fuel cells, *Materials reseach*, Vol. 20, **2003**, 115-127.
- [25] I. Antepara, I. Villarreal, L. M. Rodriguez-Martinez, N. Lecanda, U. Castro, A. Laresgoiti, Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT- SOFC, *Journal of Power Sources*, Vol. 151, **2005**, 103-107.
- [26] H. Kurokawa, K. Kawamura, T. Maruyama, Oxidation behavior of Fe–16Cr alloy interconnect for SOFC under hydrogen potential gradient , *Solid State Ionics*, Vol. 168, **2004** 13–21.
- [27] T. Kiefer, M. Zahid, F. Tietz, D. Stöver, H.R. Zefas, Electrical conductivity and thermal expansion coefficients of spinels in the series  $\text{MnCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  for application as a protective layer in SOFC, *Solid State Electrochemistry*, Vol. 168, **2004**, 13-21.
- [28] M. Rieu, Préparation par voie sol-gel et caractérisation d'une cellule complète SOFC sur support métallique poreux, *Université de Toulouse en Science et Génie des Matériaux*, **2009**.
- [29] C. Viazzi, R. Wellman, D. Oquab, J. Nicholls, D. Monceau, J-P. Bonino, F. Ansart , Erosion and high temperature oxidation resistance of new coatings fabricated by a sol-gel route for a TBC application , *Materials Science Forum*, vol. 595 – 598, **2008**, 3-10.
- [30] C. Guillen, M.A. Martinez, G. San Vicente, A. Morales, J. Herrero, Leveling effect of sol-

gel SiO<sub>2</sub> coatings onto metallic foil substrates, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 138, **2001**, 205-210.

[31] P. Cai, D. Green and G. Messing, "Constrained Densification of alumina/Zirconia hybrids laminates, I: Experimental observations of processing defects", *Journal American Society*, Vol. 80, **1997**, 1929-1939.

[32] P. Cai, D. Green and G. Messing, Constrained Densification of alumina/Zirconia hybrids laminates, II: Viscoelastic Stress Computation, *Journal American Society*, Vol. 80, **1997**, 1940-1948.

[33] S. Royer, D. Duprez, Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides, *Catal. Chem. Cat. Chem.*, Vol. 3, **2011**, 24–65.

[34] Q. Liu, L.C. Wang, M. Chen, Y. Cao, H.Y. He, K.N. Fan, Dry citrate-precursor synthesized nanocrystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane, *Journal of Catalysis*, Vol. 263, **2009**, 104–113.

[35] T. E. Davies, T. Garcia, B. Solsona, S. H. Taylor, Nanocrystalline cobalt oxide: a catalyst for selective alkane oxidation under ambient conditions, *Chem. Commun.*, **2006**, 3417–3419.

[36] B. Solsona, T. E. Davies, T. Garcia, I. Vazquez, A. Dejoz, S. H. Taylor, Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 84, **2008**, 176–184.

[37] L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> interaction and catalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 66, **2006**, 217–227.

[38] J. Jansson, M. Skoglundh, E. Fridell, P. Thormählen, A mechanistic study of low temperature CO oxidation over cobalt oxide, *Top. Catal.*, Vol. 16/17, **2001**, 385–389.

[39] F. Grillo, M.M. Natile, A. Glisenti, Low temperature oxidation of carbon monoxide : the influence of water and oxygen on the reactivity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 48, **2004**, 267–274.

[40] H.-K. Lin, C.-B. Wang, H.-C. Chiu, S.-H. Chien, In situ FTIR study of cobalt oxides for the oxidation of carbon monoxide, *Catal. Lett.*, Vol. 86, 2003, 63-68.

[41] D. Berger, F. Morfin, C. Matei, J.C. Volta, J. Optoelectron., Studies on synthesis and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders for CO oxidation, *Adv. Mater.*, Vol. 9, **2007**, 1540–1545.

[42] X. Xie, Y. Li, Z.Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods, *Nature*, Vol. 458, **2009**, 746–749.

[43] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 57, **1985**, 603–619.

[44] T. Garcia, S. Agouram, J.F. Sanchez-Royo, R. Murillo, A.M. Mastral, A. Aranda, I. Vazquez, A. Dejoz, B. Solsona, Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route, *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 386, **2010**, 16–27.

# CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES



Cette thèse, menée exclusivement au Laboratoire CIRIMAT et financée par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, avait pour but principal la préparation et l'étude de couches minces d'oxydes absorbants de lumière par la méthode du *dip-coating*. Cette méthode est simple, peu onéreuse et généralement transposable aux dépôts de couches minces de plus grandes dimensions pour permettre une utilisation industrielle. Elle nécessite, au préalable, la préparation de sols stables à base de précurseurs moléculaires ou de nanoparticules mises en solution. Les oxydes absorbants choisis pour ce travail étant des semi-conducteurs à structure type spinelle, à base de manganèse et/ou cobalt, étudiés récemment par les chercheurs de notre laboratoire sous la forme de céramiques massives pour des applications de thermistances, essentiellement. Dans la perspective de développer une thématique forte axée sur les cellules photovoltaïques uniquement constituées d'oxydes en couches minces, nous nous sommes également intéressés à l'oxyde cuivreux à structure cuprite ; ce dernier étant la référence dans le domaine.

Ainsi, dans un premier temps, une étude précise des divers paramètres pouvant influencer la synthèse de nanoparticules d'oxydes a été menée sur  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  par précipitation de sels métalliques, avec l'hydroxyde de lithium, en solution aqueuse. Par modification des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques du système, la taille minimale des nanoparticules de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  obtenues est de l'ordre de 20 nm avec une morphologie isotrope. La meilleure compréhension de l'influence des paramètres de précipitation pour  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a permis d'établir un protocole optimisé de synthèse de nanoparticules d'oxydes exploité par la suite pour des composés mixtes du système Mn-Co-O de structure spinelle. Ce protocole optimisé est basé sur une introduction rapide d'une solution aqueuse de sels métalliques dans un volume important de base, sous agitation élevée, à température ambiante, permettant d'obtenir rapidement (30 min) des nanoparticules d'oxydes mixtes pures en solution avec des morphologies isotropes. Les manganites sont directement cristallisés en solution tandis qu'un reflux de une à deux heures à basse température ( $T < 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) est nécessaire à la transformation de phases oxo-hydroxydés en cobaltites, à l'exception de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , obtenu après traitement thermique à  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Une méthode unique de synthèse par chimie douce permet donc de préparer tous les oxydes du système Mn-Co-O à structure spinelle. Ce protocole optimisé de synthèse a été également appliqué pour la synthèse de nanoparticules de cuprite. Dans ce cas, l'acide ascorbique a été utilisé en supplément comme agent réducteur pour

l'obtention de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristallisées en solution par un mécanisme de dissolution-précipitation du précipité  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  préalablement obtenu. Des caractérisations microstructurales et structurales ont montré l'homogénéité des particules et tailles de cristallites, l'état cristallin de chaque oxyde et leur stabilité en température. Les affinements de Rietveld des données de diffraction des neutrons sur poudres ont montré que les composés  $\text{Mn}_{1,98}\text{Co}_{1,02}\text{O}_4$  (structure quadratique) et  $\text{Mn}_{0,99}\text{Co}_{2,01}\text{O}_4$  (structure cubique) contiennent chacun du  $\text{Co}^{3+}$  sur les sites octaédriques, avec un mélange de quatre types de cations ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ ) sur ces sites cristallographiques, tandis que les sites tétraédriques sont majoritairement occupés par du  $\text{Co}^{2+}$ , en accord avec nos résultats précédents obtenus sur des céramiques massives de mêmes compositions.

Dans un second temps, nous avons cherché à stabiliser des solutions colloïdales constituées de nanoparticules d'oxydes préparés par précipitation de manière à utiliser la technique du trempage-retrait pour la mise en forme de couches minces. Une stabilisation électrostatique des particules sans l'utilisation de dispersants à base de composés organiques complexes a été préférée dans un souci de simplification, diminution des coûts et d'écotoxicité du procédé de mise en forme. Ainsi, par peptisation avec l'acide nitrique à  $\text{pH} \sim 6$  suivie d'étapes de lavages et de centrifugations dans l'éthanol absolu, de petits agrégats de particules (diamètre  $< 300$  nm) ont été stabilisés dans un solvant azéotrope éthanol-eau. A noter que les rendements sont très élevés puisque très peu de pertes sont générées au cours des étapes de précipitation et de formation des sols, stables de quelques semaines à plusieurs mois. L'optimisation de la viscosité de la solution, du degré de dispersion des particules, la volatilité du solvant ou encore le mouillage du substrat par la solution colloïdale ont une influence directe sur la qualité de la couche mince.

Les propriétés opto-électroniques des couches minces d'oxydes absorbants de lumière obtenues après *dip-coating* dans les dispersions colloïdales ont été caractérisées à l'aide de mesures de transmittance/réflectance. Les couches minces homogènes les plus fines ainsi obtenues sont inférieures à 300 nm, et ce quelque soit l'oxyde ( $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Les composés à structure type spinelle montrent un front d'absorption intense ( $> 80$  %) dans l'UV et à faibles longueurs d'onde du visible, caractérisé par le transfert de charges des orbitales 2p de l'oxygène vers les orbitales d du métal. Puis l'absorbance diminue pour devenir pratiquement nulle dans le proche IR. La présence du cobalt dans les composés génère un second pic d'absorption proche de 700 nm, caractérisé par des transitions

intermétalliques  $\text{Co}^{3+}$  vers  $\text{Co}^{2+}$ . La relation de Tauc a permis de montrer que les transitions sont directes et que la largeur du *gap* optique diminue progressivement de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $E_g \sim 2.7$  eV) à  $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$  ( $E_g \sim 2.1$  eV), avec un second *gap* donc observé aux alentours de 1.6 eV dans le cas des composés contenant du cobalt. Cette diminution de *gap* pourrait s'expliquer par la présence d'une bande intermédiaire dans la bande interdite en présence du cobalt et/ou d'un confinement quantique lié à la réduction de la taille des particules pour les composés les plus riches en cobalt. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  préparé dans le cadre de notre étude montre quant à lui un *gap* de l'ordre de 2.4 eV, conforme aux données de la littérature.

Dans la perspective de réaliser des cellules photovoltaïques en couches minces à base de nos oxydes à structure type spinelle, nous avons caractérisé l'évolution microstructurale de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (composé issu du système Mn-Co-O à l'étude dont la conduction devrait être la plus élevée une fois la couche densifiée) sur substrat d'acier après traitement thermique. Une couche mince micrométrique obtenue après trois dépôts successifs à l'ambiante semble plus compacte après chauffage à 700 °C sous air et aucune fissure ou trace d'un composé intermédiaire  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ , liée à l'oxydation significative de l'acier habituellement observée dès 600 °C, n'est observée. La couche d'oxyde retarde donc l'effet d'oxydation du substrat. Un pressage isostatique à l'ambiante (ou en température) de la couche ou un frittage laser pourrait considérablement améliorer sa densification. La conductivité électrique de l'oxyde semi-conducteur ainsi déposé pourrait permettre d'envisager la formation d'une jonction p-n performante par recouvrement d'un oxyde transparent conducteur. Par ailleurs, la stabilité thermique du  $\text{Cu}_2\text{O}$  à haute température sous atmosphère neutre permet d'envisager sa densification après dépôt sur support métallique.

Enfin, les oxydes de métaux de transition et notamment le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présentent souvent des propriétés catalytiques intéressantes. Aussi, nous avons voulu les tester sur nos nanopoudres de cobalt pour la conversion du monoxyde de carbone et du propane. Le composé  $\text{CoOOH}$  obtenu à l'issue de la synthèse par précipitation à base de sels (sulfates ou nitrates) de cobalt permet la conversion de CO et  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Toutefois, le composé  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenu après transformation de  $\text{CoOOH}$  montre une meilleure activité catalytique que ce dernier puisque non seulement l'oxydation est totale mais la température de conversion est plus basse, permettant ainsi d'envisager son utilisation dans des systèmes moins restreints. Le passage de  $\text{CoOOH}$  à  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peut en effet abaisser la température de conversion totale de 160 à 80 °C pour le CO et de 280 à 220 °C pour le  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Ceci constitue la meilleure activité

catalytique jamais rapportée pour la conversion du propane. Nous pensons que l'agencement des nanoplaquettes séparées de petites nanoparticules sphériques et l'accessibilité des réactifs à la surface des catalyseurs présentant la plus grande porosité sont les principaux facteurs responsables de cette propriété. Une étude ultérieure, notamment sur les effets du mélange du manganèse et du cobalt dans l'oxyde mixte, permettra une meilleure compréhension des phénomènes qui régissent ces propriétés.

Une investigation plus approfondie sur les mécanismes physico-chimiques fondamentaux de notre méthode de précipitation basse température de nanoparticules d'oxydes et de leur stabilisation en suspensions sans précurseurs organiques complexes ou tensioactifs pourrait permettre son adaptation à une large gamme de composés à stoechiométries et structures variables. Nous avons également pu l'utiliser pour la préparation d'autres oxydes très répandus tels que le ZnO et le CuO. Cette méthode simple d'utilisation présente donc une forte adaptabilité qui la rend encore plus prometteuse pour accroître l'efficacité d'une préparation et d'une mise en forme de nanomatériaux à applications multiples.